Über Diphenochinon und Derivate des Diphenochinondiimins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1905 von

Ludwig Kalb

aus München.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Über Diphenochinon und Derivate des Diphenochinondiimins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1905 von

Ludwig Kalb

aus München.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0157

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. A. von Baeyer für das meinem Studium entgegengebrachte Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	18
Diphenochinon	18
Oxydation von Benzidin	29
N,-N'-alkylierte Diphenochinonimoniumsalze	36
Experimenteller Teil.	
I. Kapitel: Über Diphenochinon	45
Darstellung	45
Verhalten und Eigenschaften	48
Diphenochinhydron	52
II. Kapitel: Über Diphenochinondiimin und seine Polymerisation	54
Verhalten von Benzidin gegen Oxydationsmittel	54
p,p'-Diamino-azodiphenyl	55
Darstellung und Reinigung	55
Zusammensetzung, Eigenschaften und Derivate	56
Azodiphenyl-p,-p'-bisdiazoniumchlorid	60
Reduktion der Diazoverbindung mit Alkohol	62
Weitere Oxydationsprodukte des Benzidins	63
III. Kapitel: Über N,-N'-alkylierte Diphenochinonimoniumsalze	65
Ausgangsmaterial	65
Bildung und Darstellung von N,-N'-Dimethylbenzidin	65
Darstellung des symm. N,N'-Dimethylbenzidins	66
N,N'-Ditoluolsulfonbenzidin und Dimethylverbindung	67
N,N'-Dimethylbenzidin	69
Diphenochinontetramethyl-imoniumsalze	71
Salze der grünen Reihe	71
Salze der gelben Reihe	77
Addition von schwefliger Säure	80
Diphenochinondimethyl-imoniumsalze	82
Chlorid der grünen Reihe	83
Salze der gelben Reihe	83

Einleitung.

Das Gebiet der chinoïden Derivate des Diphenyls ist noch wenig erforscht. Die Grundsubstanz dieser Körperklasse, das Diphenochinon, ist bis jetzt unbekannt gewesen, nur einige höhere Substitutionsprodukte sind untersucht worden. Da man aber von den Eigenschaften eines Körpers durch das Studium seiner Substitutionsprodukte nur mangelhaften Aufschlufs erhält, so war es von Interesse, vor allem das Diphenochinon selbst kennen zu lernen.

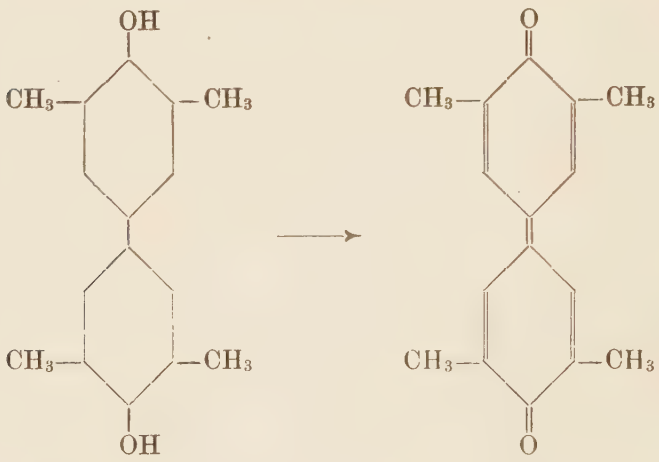
Schon hinsichtlich der Möglichkeit seiner Entstehung durch Oxydation von p-p-Diphenol ergibt sich eine wichtige Frage: ist die 4,4′-Stellung im Diphenyl der p-Stellung im Benzol ähnlich? Haben die beiden Endpunkte des Diphenylmoleküls Beziehungen zueinander, so dafs hier die Oxydation gleichzeitig angreift und den Übergang des aromatischen in das doppelchinoïde System bewirkt?

Die Substitutionserscheinungen am Diphenylkohlenwasserstoff geben keinen Anhaltspunkt dafür. Die Tatsache, dafs die Einwirkung von Salpetersäure neben 4-Nitrodiphenyl auch das bei 2 nitrierte Derivat entstehen läfst,

zeigt, dafs das Diphenyl einfach als phenyl-substituiertes Benzol reagiert. Noch viel deutlicher tritt es bei der weiteren Nitrierung von 4-Nitro- zu 4,4′-Dinitrodiphenyl

zutage, das eine p,p-Wirkung zwischen 4 und 4′ gar nicht oder doch nur sehr schwach vorhanden sein kann, da sie eine Besetzung der Stelle bei 4′ nicht erlauben würde.

Auch die Bildung der bereits bekannten Diphenochinone aus ihren entsprechenden Diphenolen ist noch nicht als stichhaltiger Grund für die Annahme einer 4,4′-Beziehung anzusehen; denn es handelt sich hier durchweg um Verbindungen, bei denen die fraglichen Punkte Substituenten benachbart sind, z. B. in den von K. Auwers und Th. v. Markovitz[1]) entdeckten Tetramethylderivaten:



Bei diesen Diphenolen sind aber jedenfalls die Reaktionen der Para-Stellungen modifiziert und erlauben deshalb keine prinzipiellen Schlufsfolgerungen.

Es hat sich nun in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dafs auch beim einfachen p,p-Diphenol beinahe ebenso leicht wie bei seinen Derivaten die Oxydation an den Endpunkten des Moleküls angreift unter Verwandlung des aromatischen in das chinoïde System. Es ist dadurch der Beweis erbracht, dafs das Diphenyl nicht nur als phenyliertes Benzol, sondern auch als ein komplexes Ganzes zu reagieren

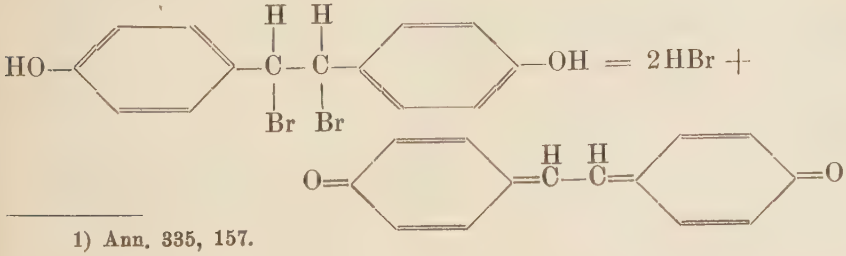
1) Ber. 38, 226.

vermag, dessen 4,4′-Stellung eine merkliche relative Beeinflussung aufweist.

Betrachtet man das Diphenyl vom Standpunkte der zentrischen Bindungen aus (I), so sieht man auf den ersten Blick, dafs die p,-p-Richtung eine besonders ausgezeichnete ist und dafs zwischen den Endpunkten des Moleküls ein Wirken von Kräften denkbar ist, welche zwischen den beiden Kernen in der Diphenylbindung eine Leitung finden:

I. II. III.

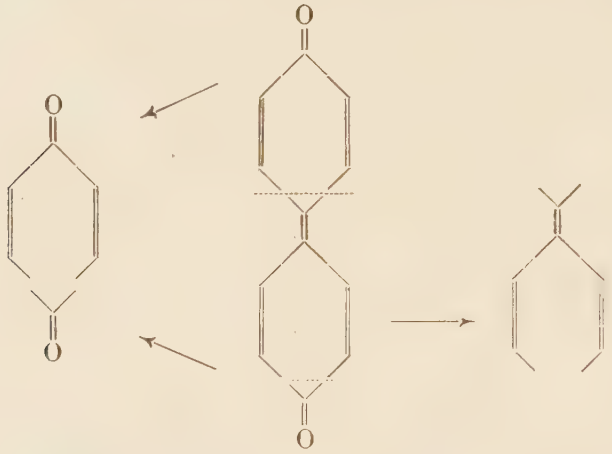
Diese Leitung scheint beim Diphenylmethan (II) durch die aliphatische CH_2-Gruppe unterbrochen zu sein. In der Tat konnte ich das p-p′-Dioxydiphenylmethan nicht in der gleichen Weise zu dem entsprechenden Dichinon oxydieren. Dafs es hingegen beim p,-p′-Dioxystilben (III) wiederum möglich ist und dafs sich in diesem Körper eine durch die —CH=CH—-Gruppe kommunizierende p,-p′-Beziehung äufsert, dafür sprechen mit ziemlicher Sicherheit die schönen Untersuchungen von Zinke und Münch[1]), welche gezeigt haben, dafs das Stilben spielend leicht in den chinoïden Zustand übergeht, indem z. B. das p,-p′-Dioxystilbendibromid schon durch Einwirkung von Wasser unter Abspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff in das Stilbenchinon übergeht.



1) Ann. 335, 157.

Auch hinsichtlich ihrer Farbe sind die chinoiden Diphenylderivate von Interesse. Thiele hat anläfslich der Bearbeitung der Fulvene bewiesen, dafs die blofse Anhäufung von Doppelbindungen in gewisser Anordnung genügt, um Farbe hervorzurufen oder schon vorhandene Farbe zu vertiefen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet kann man sich das Diphenochinonmolekül durch zwei Linien durchschnitten denken, wie es in der Figur angedeutet ist.

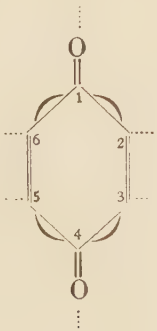


Der obere und untere Abschnitt geben zusammen ein Benzochinonmolekül, der mittlere Ausschnitt ist ein Komplex von Doppelbindungen, wie er im Fulven selbst verkörpert ist:

Das Diphenochinon erscheint dann als ein Benzochinon, in dessen Leib ein Fulven eingeschoben ist. Beide Teile, Chinon wie Fulven, sind gelb gefärbt und bei ihrer Kombination vertiefen sie sich gegenseitig in der Farbe: Das kristallisierte Diphenochinon ist im durchfallenden Licht rubinrot, im auffallenden braun- bis blaurot. In verdünnten Lösungen zeigt es noch deutliche gelbe Farbe bei einer Konzentration, wo Benzochinonlösungen keine Färbung mehr erkennen lassen.

Was das Diimin des Diphenochinons betrifft, so lassen sich, da es noch nicht isoliert worden ist, nur Vermutungen aussprechen. R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) haben gezeigt, dafs das Benzochinondiimin farblos ist, woraus sie folgerten, dafs die Gruppe =C=NH ein schwächerer Chromophor ist als =C=O. Aus Analogiegründen mit den Chinonen läfst sich erwarten, dafs das Diphenochinondiimin gegenüber dem farblosen Benzolderivat eine wahrscheinlich gelbe, durch den Zuwachs an doppelten Bindungen hervorgerufene Färbung aufweisen wird. Diese Vermutung wird bekräftigt durch die Eigenschaften der Diphenochinonimoniumsalze und ihrer N-Alkylderivate; diese Salze treten in zwei Reihen auf, die in vieler Hinsicht an die der Triphenylmethanfarbstoffe erinnern und von denen die normale Reihe in Lösung intensiv gelb bis orangerot gefärbt ist.

Die grundlegenden Untersuchungen von Hinsberg[2]) und Thiele[3]) sowie Posner[4]) lehren, dafs Benzochinon an verschiedenen paarweisen Stellen addieren kann; welche Punkte ein Addent aussucht, hängt nur von der Beschaffenheit desselben ab. Aus der bekannten Thiele'schen Theorie der Partialvalenzen geht hervor, dafs im Benzochinon

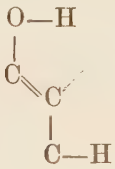


sich die Partialvalenzen der Kohlenstoffatome nur so weit absättigen können, dafs an den Punkten 2, 3, 5 und 6 noch je eine halbe Partialvalenz einer Addition Angriff bietet, dafs hingegen an den Sauerstoffatomen ganze Partialvalenzen frei bleiben. Für die Addition

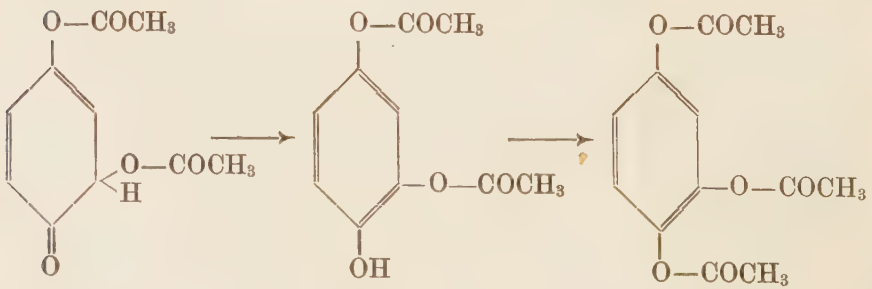
1) Ber. 37, 4605 (1904).
2) Ber. 27, 3259.
3) Ann. 306, 132.
4) Ann. 336, 90.

werden also in erster Linie die beiden O-Atome in Frage kommen, z. B. bei Addition von Wasserstoff. Andere Addenten, bei denen der eine Rest mehr Neigung zum Kohlenstoff hat, treten mit diesem Teile an eines der unter sich gleichwertigen C-Atome 2, 3, 5 und 6, mit dem andern an das diesem entfernter liegenden O-Atom. Es beruht diese Art der Addition auf dem Verhalten „konjugierter Doppelbindungen", wie es in diesem Falle die Gruppe

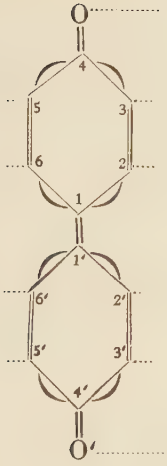
ist, an den Enden zu addieren unter Übergang in die einfach ungesättigte Verbindung:



An das Chinon addiert sich in dieser Weise z. B. Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure; Thiele erklärt den Vorgang so, dafs das zunächst enstehende nicht fafsbare, ketonartige Zwischenprodukt sich momentan in die beständige Enolform, nämlich das Oxyhydrochinonderivat umlagert, welches dann in gewöhnlicher Weise zum Triacetyloxyhydrochinon weiter acetyliert wird:

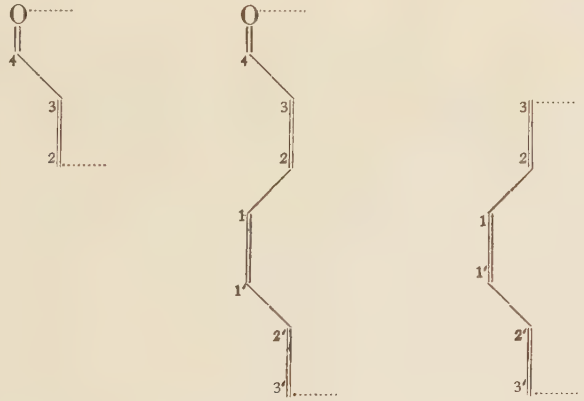


Bei Übertragung der Thiele'schen Anschauungen auf das Diphenochinon



ist ersichtlich, dafs, wie beim Benzochinon, so auch hier die Sauerstoffatome die besten Angriffspunkte für die Addition bilden (z. B. für Wasserstoff).

Für diejenige Klasse von Addenten, welche wegen Mangel ihres einen Restes an Affinität zum Sauerstoff die Enden konjugierter Doppelbindungen aufsuchen, kann eine Addition auf dreierlei Art stattfinden, wenn man folgende konjugierte Systeme ins Auge fafst:



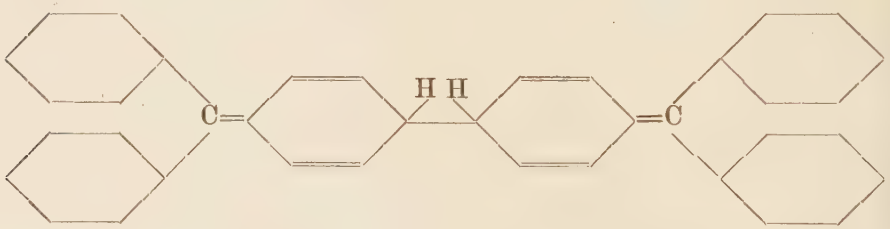
I. II. III.

Die Möglichkeit I ist gegeben bei den Punkten: O—2, O—6, O′—2′, O′—6; II bei: O—3′, O—5′, O′—3, O′—5; III bei: 3—3′ und 5—5′.

Die Kohlenstoffatome im Diphenochinon sind also in ihrem Additionsvermögen durchaus nicht gleichwertig. Die Punkte 3, 3′, 5′, 5 sind entschieden bevorzugt, weniger die Punkte 2, 2′, 6′ und 6. An 1 und 1′ kann nach der Thiele'schen Theorie überhaupt keine Addition stattfinden, da hier die Partialvalenzen ebenso wie bei 4 und 4′ vollständig abgesättigt sind.

Die Untersuchung der Additionsreaktionen des Diphenochinons war bis jetzt nur qualitativer Natur und es wird sich erst noch herausstellen, inwieweit die Theorie von Thiele hier den Erscheinungen genügt. In der Addition von schwefliger Säure an Diphenochinonimoniumsalz hat sie sich insoferne bewahrheitet, als die Sulfogruppe in der Tat nach 3 ging.

E. Heintschel[1]) hat für das von Gomberg entdeckte Triphenylmethyl eine Formel aufgestellt, welche den Körper als ein chinoïdes Derivat des Diphenyls erscheinen läfst und deshalb hier von Interesse ist:



Dafs die Entstehung eines derartigen Wasserstoffadditionsproduktes aus einem wirklichen Diphenochinon nicht denkbar ist, geht schon aus der Therorie der Partialvalenzen hervor, welche zeigt, dafs die Diphenyldoppelbindung nicht additionsfähig ist. Aber man mag immerhin annehmen, im Triphenylmethyl sei eine solche Verbindung eben auf irgend einem andern, eigentümlichen Wege entstanden. Nun müfsten den Reaktionen des Kohlenwasserstoffs zufolge nach Heintschel Diphenochinonderivate spielend leicht zwischen den Diphenylhälften gespalten werden. Dem widerspricht jedoch das Verhalten des Diphenochinons selbst vollständig.

Wie ich vorausgreifend erwähnen möchte, zeigen die chinoïden Derivate des Diphenyls nie ein Bestreben, in Benzochinonderivate überzugehen; hingegen neigen sie bei ihren Veränderungen allgemein lediglich zur Bildung des aromatischen Diphenylsystems, dessen ein-

1) Ber. 36, 320, 579 (1903).

fache Diphenylbindung, wie sie ja eigentlich in der Heintschelschen Formel angenommen wird, bekanntlich sehr schwer, nur durch energische Oxydation, gesprengt wird.

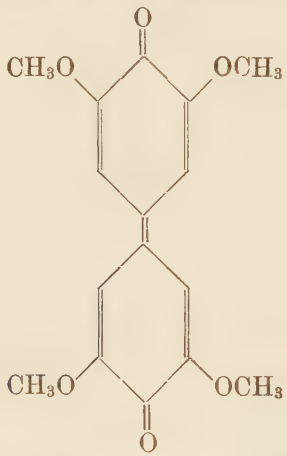
Wie im vorliegenden erörtert, bot die Darstellung des Diphenochinons sowie des Diphenochinondiimins in mehreren Beziehungen theoretisches Interesse. Bezüglich des Diimins konnte die Aufgabe nicht in befriedigender Weise zu Ende geführt werden. Es werden jedoch die Versuche fortgesetzt; die bisherigen Untersuchungen haben schon in manchen Punkten die Wege zur Gewinnung dieser Substanz angedeutet. Die im folgenden beschriebenen Versuche haben zu einer allgemeinen Methode geführt, um Körper zu prüfen, ob sie chinoïd werden können und zwar ermöglicht sie, da sie unter Wasserausschluſs arbeitet, mit viel gröſserer Wahrscheinlichkeit als alle anderen Methoden die betreffenden Chinone oder Chinonimine, die oft gegen Wasser und hydroxylhaltige Lösungsmittel überhaupt empfindlich sind, zu isolieren oder sie wenigstens in Lösung zu erhalten, sie darin nachzuweisen und ihre sekundären Produkte zu fassen. Die Methode besteht in der Oxydation der entsprechenden Diphenole bzw. der Amine mit Bleisuperoxyd in indifferenten Lösungsmitteln; sie hat sich auch in anderen Fällen als in der Diphenylreihe bewährt. So haben R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) dieselbe mit Erfolg in die Benzolreihe übertragen. Die Methode entspricht dem von R. Willstätter und A. Pfannenstiel[2]) gleichzeitig gefundenen Verfahren, bei welchem Silberoxyd an Stelle des Bleisuperoxyds zur Verwendung gelangt.

1) Ber. 38, 2245 (1905).
2) Ber. 37, 4605 (1904).

Theoretischer Teil.

Diphenochinon.

Bisher waren lediglich Substitutionsprodukte des Diphenochinons bekannt. Das am ersten entdeckte und zugleich auch am eingehendsten untersuchte unter ihnen ist das Coerulignon.



Reichenbach erhielt diese Substanz im Jahre 1835 aus gewissen Fraktionen des Holzteers durch Oxydation mit Kaliumbichromat. Er nannte den Körper Cedriret, von Cedrium, einem alten Namen für die wässrige Flüssigkeit bei der Holzdestillation und rete, Netz, wegen der Eigentümlichkeit der Kristalle sich auf dem Filter netzartig ineinander zu weben[1]).

Später unterzog Liebermann[2]) den Körper einer genaueren Untersuchung. Er klärte dessen Konstitution auf, indem er ihn als Derivat des Diphenochinons erkannte, und nannte ihn Coerulignon,

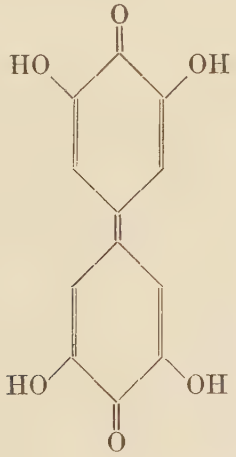
1) Berzelius, Jahresb. 15, 408.

2) Ann. 169, 221; Ber. 5, 746; 6, 781; Liebermann und Flatau, Ber. 30, 234; Liebermann und Cybulski, Ber. 31, 615.

um an die blaue Farbe seiner Nadeln, sein Vorkommen in Holzteer und an den chinonartigen Charakter zu erinnern. Er hielt seine Substanz für ähnlich, aber doch nicht für identisch mit der, welche Reichenbach in Händen gehabt. Als charakteristischste Eigenschaft seines Coerulignons fand Liebermann, dafs es sich in konzentrierter Schwefelsäure mit prächtig kornblumenblauer Farbe löst. Durch Reduktion führte er es in das farblose Tetramethoxy p,p'-Diphenol über.

Auch A. W. Hofmann[1]) beschäftigte sich nun mit dem Körper. Er wies, wie auch Marx[2]), darauf hin, dafs Coerulignon und Cedriret ein und dasselbe sei[3]). Hofmanns Verdienst war es, die Synthese des Körpers ausgeführt zu haben. Er zeigte, dafs der Pyrogalloldimethyläther die eigentliche Muttersubstanz des Coerulignons sei und dafs dieser durch die verschiedensten Oxydationsmittel leicht zum Tetramethoxydiphenochinon oxydiert wird[4]). Er stellte in dieser Weise, vom Pyrogalloldiäthyläther ausgehend, auch das Tetraäthoxydiphenochinon, einen dem Coerulignon sehr ähnlichen Körper dar.

Von dem Reduktionsprodukte des Coerulignons, dem Tetramethoxydiphenol oder Hydrocoerulignon gelangte Liebermann[5]) durch Abspaltung von Methylgruppen zu methylärmeren, mehrwertigen Phenolen und durch Oxydation dieser zu den entsprechenden Diphenochinonen. Er erhielt so auch das Tetraoxydiphenochinon:

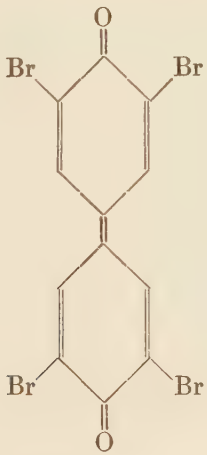


1) Ber. 7, 78; 8, 68.
2) Jahresber. 1872, 827.
3) Ber. 7, 78; 8, 68.
4) Ber. 11, 329.
5) Ann. 169, 241.

in blauen Nadeln, die sich in Alkalien mit schön blauer Farbe lösten [1]).

Erst viel später hat sich Liebermann wieder mit dem Coerulignon befafst, indem er durch Einwirkung von Anilin und substituierten Anilinen auf das Chinon eine Reihe interessanter Farbstoffe, die sogenannten Lignonblaufarbstoffe, darstellte.

Auch einige Halogensubstitutionsprodukte des Diphenochinons sind schon seit langer Zeit bekannt. Das wichtigste unter ihnen ist das Bromrosochinon,



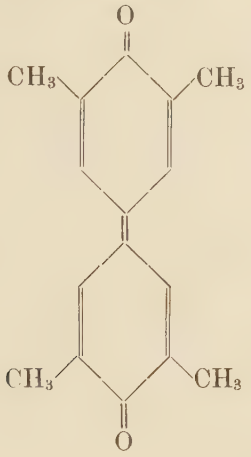
ein Tetrabromdiphenochinon. Baeyer und Schraube [2]) erhielten es durch Oxydation von Tetrabromphenolphtaleïn mit Salpeter-Schwefelsäure. Es bildet rote Kristalle von stahlblauem Glanze, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Das Tetrabrom- und Tetrachlordiphenochinon wurde auch von Magatti [3]) und zwar aus den entsprechenden Diphenolen dargestellt.

Zu einem Körper, in welchem sie das Tetrajoddiphenochinon vermuten, kamen Kämmerer und Benzinger [4]) durch Einwirkung von Jod auf Pyrogallol.

Während ich mit meinen Versuchen noch beschäftigt war, veröffentlichten K. Auwers und Th. v. Markovits [5]) eine Abhandlung über die Oxydation von vic. m-Xylenol zu Tetramethyldiphenochinon.

1) Liebermann und Bung, Ber. 9, 1887.
2) Ann. 202, 121.
3) Ber. 13, 224.
4) Ber. 11, 557.
5) Ber. 38, 226.

Die Bildung dieses Chinons ist ein Analogon zu der des Coerulignons aus dem Pyrogalloldimethyläther. Auwers und v. Markovits erhielten es mit den verschiedensten Oxydationsmitteln, am besten durch Einwirkung vom Chromsäure auf die heifse Eisessiglösung des Xylenols.

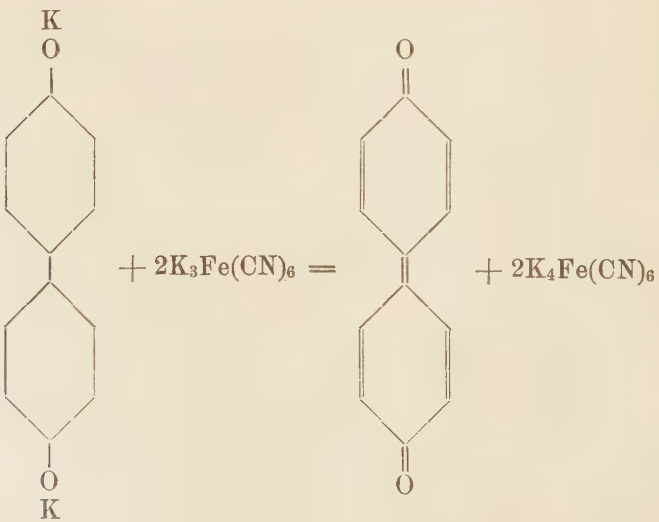


Das Tetramethyldiphenochinon kristallisiert in dunkelroten Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. Durch Reduktion führten Auwers und v. Markovits ihr Chinon in das Tetramethyl-p,p′-diphenol über. Sie erhielten ferner auch ein Tetramethyldiphenochinhydron in grünstichig dunkel stahlblauen Blättchen. In seinen Eigenschaften steht das Chinon von Auwers und v. Markovits ungefähr in der Mitte zwischen Coerulignon und dem einfachen Diphenochinon.

Im Jahre 1879 berichtet Magatti[1]) von vergeblichen Versuchen, das Diphenochinon durch Oxydation von p,p-Diphenol zu gewinnen. Er wandte dabei Chromsäure als Oxydationsmittel in Eisessiglösung an und beobachtete die Bildung einer amorphen, braunen Substanz, welche sich mit der gleichen blauen Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löste wie Coerulignon, die er aber nicht in einen für die Analyse brauchbaren Zustand zu bringen vermochte. Magatti probierte hierauf auch andere Oxydationsmittel. Bemerkenswert ist folgendende Stelle: „Bei der Oxydation mit Ferricyankalium gibt eine alkoholische Lösung einen amorphen, violetten Niederschlag, der sich in Schwefelsäure mit blauer Farbe auflöst. Ein Überschufs des Oxydationsmittels ver-

1) Ber. 13, 224.

wandelt die violette Substanz in einen gelben, ebenfalls amorphen Körper. — Hiernach erschien es mir zweifelhaft, ob die Untersuchung der Oxydationsprodukte des Diphenols zu befriedigenden Resultaten führen werden.“ Magatti hatte hier, freilich ohne es zu ahnen, das Diphenochinon, wenigstens in unreinem Zustand, in Händen und zwar in Form des gelben Niederschlages. In dem blauen Niederschlage hatte er das Natronsalz des Diphenochinhydrons und in den braunen, mit Chromsäure erhaltenen Oxydationsprodukten ebenfalls Substanzen, die Chinhydron enthielten. Dafs er diese Körper weder zu deuten noch zu behandeln verstand, hatte darin seine Ursache, dafs Magatti sich das Diphenochinon viel zu beständig, nämlich ähnlich wie das Coerulignon vorstellte und dafs er sich durch die blaue Schwefelsäurereaktion, die gar nicht dem Diphenochinon selbst, sondern vielmehr seinem Chinhydron eigentümlich ist, irre führen liefs. Bei Gegenwart von heifsem Eisessig konnte das Chinon nicht entstehen, da es hierdurch, wie durch alle hydroxylhaltigen Lösungsmittel, unter Bildung amorpher, chinhydronhaltiger Substanzen zersetzt wird. Ich kannte die oben zitierte Stelle Magattis nicht — ich hatte sie übersehen —, als ich mit meiner Arbeit beschäftigt war und fand, dafs sich Diphenolkalium und Ferricyankalium in wäfsriger Lösung glatt umzusetzen:



Das als gelber Niederschlag ausfallende Diphenochinon (anfangs fällt violettes Chinhydronalkalisalz aus, durch weitere Zugaben von

Oxydationsmittel wird es gelb) mufs, da es gegen Wasser und noch mehr gegen Alkali empfindlich ist, sofort isoliert und möglichst gut gewaschen und getrocknet werden. Es hat sich aber gezeigt, dafs so dargestelltes Diphenochinon nicht vollkommen rein ist und durch Umkristallisieren bei weitem nicht in so schönen Kristallen erhältlich ist, wie sie dem reinen Körper eigen sind. Aber immerhin ist die Methode für präparative Zwecke und zwar wegen der quantitativen Ausbeute gut anwendbar.

Als ich die Bildungsweise mit Ferricyankalium fand, war mir das reine Diphenochinon und seine Eigenschaften bereits bekannt. Ich hatte es nach der schon erwähnten allgemein anwendbaren Methode nämlich durch Oxydation von p,p'-Diphenol mit Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung dargestellt. Das reine Diphenochinon kristallisiert in prächtigen bis zu 2 cm langen Nadeln, die sich oft zu Blättern aneinander reihen. Die Kristalle sind im auffallenden Lichte blau- bis braunrot, im durchfallenden rubinrot. Enthält das Diphenochinon nur eine sehr geringe Verunreinigung von Diphenol, so wird seine Kristallisation gleich erheblich modifiziert; man bekommt es dann in feinen hellgelben Nädelchen, die so verschieden von den Kristallen des reinen Körpers sind, dafs man sie auf den ersten Blick nicht für die gleiche Substanz halten möchte.

Verglichen mit den bisher bekannten Diphenochinonen ist der einfache Körper viel weniger beständig als diese, durchweg tetrasubstituierten, Derivate. Während letztere meistens mit Chromsäure in heifsem Eisessig dargestellt werden, wird das einfache Diphenochinon durch Säuren sofort zersetzt. Noch unbeständiger ist es gegen Alkalien. Sogar schon durch Wasser und Alkohol wird es, besonders beim Kochen verändert.

Das Diphenochinon gleicht seinem Aussehen nach der tetramethylierten Verbindung von Auwers und v. Markovits. Es löst sich wie dieses in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und unterscheidet sich darin vom Coerulignon, welches mit Schwefelsäure die bekannte prächtig blaue Färbung gibt. Diese Reaktion kommt vielmehr dem Diphenochinhydron zu. Äufserlich ist das Coerulignon übrigens nur hinsichtlich seiner Oberflächenfarbe so verschieden vom Diphenochinon wie auch von dessen Tetramethylderivat: das Pulver aller drei Substanzen ist dunkelgelbrot. Dafs das Blaue am Coerulignon nur Oberflächenfarbe ist, zeigt sich auch darin, dafs der Körper in Lösung dunkelgelbrot ist, was ebenfalls dem Diphenochinon, dessen Lösungen tiefgelb sind, entspricht.

Anders als alle bisher bekannten Diphenochinone verhält sich der nicht substituierte Körper beim Erhitzen. Während jene durchweg hoch und teilweise sogar anscheinend unzersetzt schmelzen, zersetzt sich dieser schon bei 165° mit einem Schlage unter Schneeweifsfärbung ohne zu schmelzen und auch ohne Gasentwicklung. Der entstehende Körper ist ein sehr hart kristallinisches, unschmelzbares Produkt, wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt.

Mit den Chinonen der Benzolreihe verglichen, erscheint das Diphenochinon der Ortho- ähnlicher als der Para-Verbindung. Es ist wie dieses unbeständig gegen hydroxylhaltige Lösungsmittel, geruchlos und nicht flüchtig. Ferner bläuen beide Chinone Guajakharzlösung weit energischer als Para-chinon[1]). Überhaupt ist Diphenochinon ein stärkeres Oxydationsmittel als Para-benzochinon. Erwärmt man Diphenochinon mit einer wäfsrigen Lösung von Hydrochinon, so entstehen, unter Ausscheidung von Diphenol, reichliche Mengen von Benzochinon. Bringt man in Gegenwart von Äther Diphenochinon mit Hydrochinon zusammen, so bildet sich, besonders beim Erwärmen, ein gemischtes Chinhydron beider in Form schwarzgrüner Kristalle von kupferkiesartiger Oberflächenfarbe, welche sich beim trockenen Erwärmen sowie beim Erhitzen mit Wasser in Benzochinon und Diphenol umsetzen. Dementsprechend verhalten sich ätherische Lösungen von Chinon und p,p′-Diphenol beim Vermischen: Es tritt keine Ausscheidung von Diphenochinon oder Diphenochinhydron ein, die bei einer Bildung der Körper sofort stattfinden müfste, da sie in Äther so gut wie unlöslich sind.

Beim Eindampfen entsteht natürlich ein Additionsprodukt von Chinon an Diphenol, das jedoch nun wieder in diese Komponenten spaltbar ist.

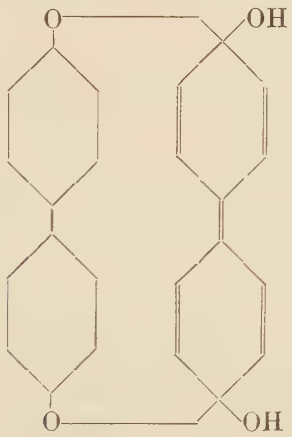
Das Diphenochinon macht aus Jodwasserstoffsäure Jod frei, es oxydiert Alkalisulfite, Phenylhydrazin und Anilin. Von salzsaurem Zinnchlorür und von alkalischer Zinnoxydullösung wird es glatt zu p,p-Diphenol reduziert. Es zeigt auch alle andern chinoïden Reaktionen.

Beim Vermischen von Lösungen molekularer Mengen von Diphenochinon und Diphenol kristallisiert das schon erwähnte Diphenochinhydron in dunkelgrünen, im auffallenden Lichte schwarzblauen Nadeln aus. Dasselbe löst sich sehr schwer in heifsem Benzol unter

---

1) Diese wenig bekannte Reaktion hat Ed. Schaer beim p-Benzochinon vor vielen Jahren gefunden (Berner Mitteil. 1867, N. 619).

Dissociation. Das Diphenochinhydron bildet ein schön violett gefärbtes Natronsalz, welches man beim Schütteln von benzolischer Diphenochinonlösung mit wäfsriger Diphenolnatronsalzlösung als amorphen Niederschlag erhält. Es tritt bei allen alkalischen Reduktionen des Diphenochinons als Zwischenprodukt auf und läfst sich am bequemsten durch Oxydation von Diphenolalkalisalzlösung mit Ferricyankalium gewinnen. — Was die Konstitution der Chinhydrone betrifft, so gibt es noch keine Formel, die alle Eigenschaften derselben gut erklärt. Man hat in den letzten Jahren die von Jackson und Oenslager[1]) für die Phenochinone und die Chinhydrone aufgestellte allgemein als die beste angenommen. Danach sind diese Körper als acetalartige Verbindungen anzusehen. Dem Diphenochinhydron würde also folgende Konstitution zukommen:



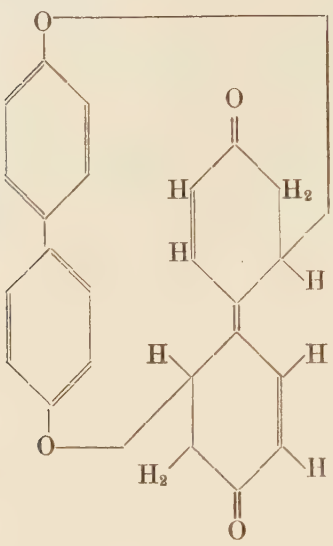
Diese Formel erklärt wohl die leichte Spaltbarkeit der Chinhydrone in ihre Komponenten, weniger gut jedoch ihre starke Färbung, denn sie stellt einen chinolartigen Körper vor und die Chinole sind nach den grundlegenden Untersuchungen von Zinke, Auwers und Bamberger farblos.

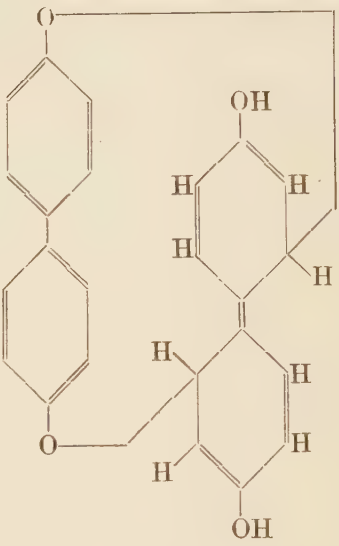
Kürzlich hat Posner[2]) eine neue Formel für die Phenochinone und Chinhydrone aufgestellt. Er geht von der Anschauung aus, dafs sich die Phenole und Hydrochinone in derselben Weise an Chinone addieren wie z. B. Benzolsulfinsäure[3]) oder Essigsäureanhydrid[4]),

1) Ber. 28, 1614.
2) Ann. 336, 85.
3) Hinsberg, Ber. 27, 3259.
4) Thiele, Ber. 31, 1247.

nämlich mit dem einen Rest an Kohlenstoff, mit dem andern an Sauerstoff unter Aufsuchung der Endpunkte konjugierter Doppelbindungen.

Nach dieser Anschauung kämen dem Diphenochinhydron folgende Formeln zu:





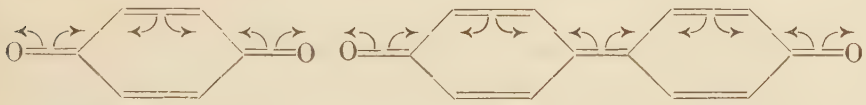
Nun erscheint aber die Verbindung von Phenol und Chinon in dieser Weise als eine ätherartige und es ist sehr unwahrscheinlich, dafs ein solches Chinhydron sich schon so leicht wieder in seine Komponenten spaltet wie es bei diesen Körpern tatsächlich der Fall ist, so z. B. durch den blofsen Auflösungsprozefs in einem indifferenten Lösungsmittel.

Es fehlt also noch an einer befriedigenden Interpretation für die Konstitution des vorliegenden Chinhydrons wie der Chinhydrone überhaupt.

Die Bildungsweisen der Diphenochinone sind von dreierlei Art: 1. Oxydation der entsprechenden Diphenole, 2. Oxydation von Benzophenolen und 3. Oxydation von Diphenylmethanderivaten. Hievon sind die beiden letzteren zugleich Diphenylkern-Bildungsweisen.

Die einfachste Entstehungsart ist die aus den entsprechenden Diphenolen. Durch die Wegnahme von zwei Wasserstoffatomen wird das aromatische System zum Übergang in das chinoïde veranlafst. Es ist interessant, dafs hiezu ein gröfserer Kraftaufwand, nämlich ein stärkeres Oxydationsmittel nötig ist als zur Überführung von Hydro-

chinon in Benzochinon: Diphenol wird zum Unterschied von Hydrochinon durch Eisenchlorid nicht oxydiert[1]). Dementsprechend wird Diphenochinon leichter reduziert als Benzochinon und vermag dieses aus Hydrochinon in Freiheit zu setzen. Betrachtet man die Sauerstoffatome als die Angriffspunkte der Reduktion, so kann man sich diese Tatsache vielleicht so erklären, dafs dem chinoïden System allgemein ein gewisses Bestreben eigentümlich ist, in das beständigere, gesättigte aromatische umzuklappen und dafs sich dieses Bestreben darin äufsert, dafs es das Sauerstoffatom in seinem Additionsvermögen unterstützt und umgekehrt die Wegnahme des Wasserstoffs bei der Bildung der Chinone aus den Hydrochinonen erschwert. Durch folgende Formeln soll die Tendenz der Doppelbindungen, unter Übergang in das aromatische System umzuklappen, veranschaulicht werden:



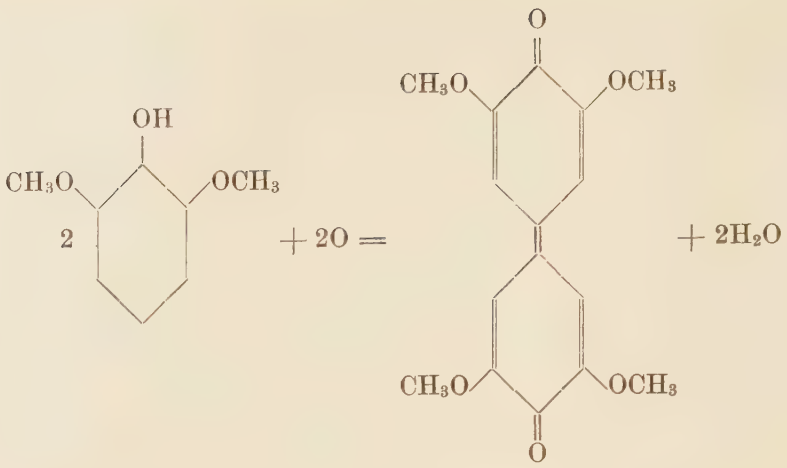
Es ist ohne weiteres klar, dafs im Diphenochinon-Molekül eine viel gröfsere Spannung vorhanden sein mufs als in dem des Benzochinons, weshalb seine Ketongruppen noch mehr verändert und zur Addition von Wasserstoff geneigt sind als die des letzteren. So konnte ich z. B. Diphenochinon weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin kondensieren, da es von beiden Körpern lediglich reduziert wurde[2]). Nimmt man aber an, dafs sich bei der Reduktion der Chinone Wasserstoff zunächst an eine der doppelten Bindungen anlagert und die so entstandene labile Ketoverbindung sich dann erst zum beständigen aromatischen Phenol umlagert, so ist es auch begreiflich, dafs Diphenochinon begieriger addiert als Benzochinon und zwar aus dem Grunde, weil mehr ungesättigte Stellen in seinem Molekül enthalten sind.

Die zweite Bildungsweise von Diphenochinonen ist die aus einkernigen Benzolderivaten. Sie führte zur Auffindung des Coerulignons und des Tetramethyldiphenochinons. Hofmann hat die Bildung des Coerulignons aus dem im Holzteer enthaltenen Pyrogalloldimethyläther entdeckt und das Cedriret auf diese Weise auch synthetisch hergestellt:

---

1) Dies gilt nur für die nicht substituierten Körper.

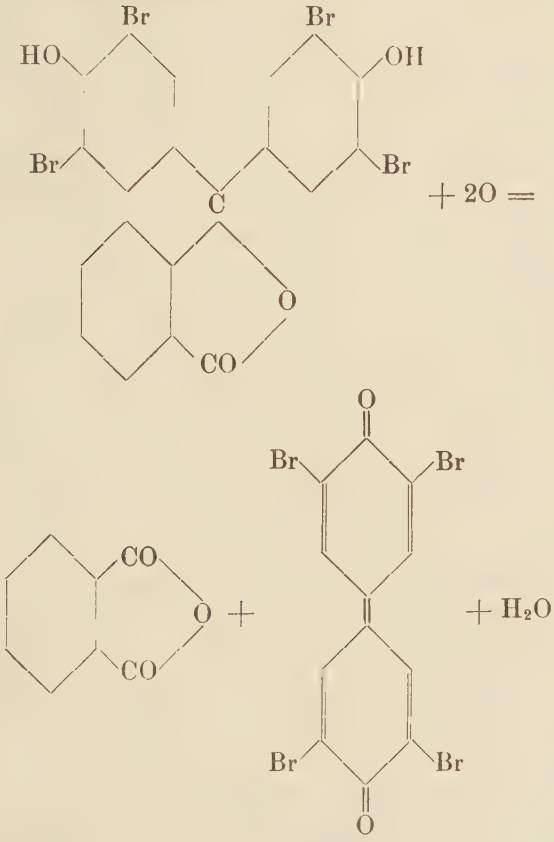
2) Tetramethyldiphenochinon verhält sich nach Auwers u. Th. v. Markovits ebenso. Vergl. Ber. 38, 234.



Entsprechend erhielten K. Auwers und Th. v. Markovits[1]) das Tetramethyldiphenochinon durch Oxydation von vic.-m-Xylenol. Die theoretischen Folgerungen, die sie daran anknüpfen, dürften nach meinen Resultaten wohl etwas zu modifizieren sein. Sie sprechen nämlich die Ansicht aus, dafs speziell o,o-disubstituierte Phenole sich für die Diphenochinonbildung eignen. Indessen handelt es sich bei dieser Chinonbildung um zwei verschiedene Reaktionen, die aufeinander folgen. Erstens um die Oxydation zu Diphenyl-Verbindungen, welche auch bei nicht o-substituierten Phenolen, so bei Phenol selbst[2]), bei Aminen (Bildung von Tetramethylbenzidin nach Michler durch Oxydation von Dimethylanilin mit Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure), ferner auch bei Azofarbstoffen recht leicht eintritt. Die zweite Reaktion ist die Oxydation der Diphenylderivate zu chinoïden Verbindungen, die auch da, wo sie sehr leicht erfolgt, wie beim Diphenol, andere Versuchsbedingungen erfordern kann als die erste Reaktion. Nur wenn dieselben Bedingungen für beide Phasen zweckmäfsig sind, gelangt man direkt von den Benzolderivaten zu Diphenochinonen, so bei der Oxydation des Pyrogalloldimethyläthers, des Xylenols und ähnlich bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Dimethylanilin in schwefelsaurer Lösung; im letzteren Falle entsteht ein Diphenochinonimoniumsalz[3]).

1) Ber. 38, 226.
2) Dianin, Zeitschr. Russ. phys.-chem. Ges. 23, 508.
3) Ber. 37, 3761.

Die dritte Entstehungsweise von Diphenochinonen endlich ist die von Baeyer und Schraube[1]) am Tetrabromphenolphtalein beobachtete, die merkwürdigste von allen. Sie führte zum Tetrabromderivat, dem Bromrosochinon.



Es wird hier in der ersten Phase aus einem Diphenylmethanderivat das Methan-Kohlenstoffatom herausoxydiert unter Zusammentreten der beiden Benzolkerne, in der zweiten wird das entstandene Diphenol zum Chinon weiteroxydiert.

Oxydation von Benzidin.

Ch. Lauth[2]) hat in den Farbreaktionen, welche aromatische Amine bei gelinder Oxydation in saurer Lösung geben, eine charakte-

1) Ann. 202, 121.

2) Bull. soc. chim. 1891, 63; vergl. auch Claus und Risler, Ber. 14, 82.

ristische Erscheinung gefunden und hat seine bei den verschiedensten Aminen gemachten Beobachtungen in einer Tabelle zusammengestellt. Nach dieser gibt Benzidin in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd eine blaue Färbung, welche bald violett und rot wird[1]).

Wie ich fand, entsteht die blaue Färbung nur mit wenig Oxydationsmittel in schwachsaurer Lösung; sie wird nach einiger Zeit, schneller beim Ansäuern schmutzig violettrot. Arbeitet man mit einem Überschufs von Bleisuperoxyd, so geht das erst entstehende Blau in Gelb über. (Diese gelbe Lösung ist ebenfalls unbeständig; sie scheidet bald unter Blaufärbung dunkle Flocken ab und wird schliefslich farblos.) Die gelbe Verbindung entspricht sowohl der Entstehung als auch der Farbe nach genau den gelben N,N′-tetra- und dimethylierten Diphenochinondiimoniumsalzen (siehe im Folgenden) und ist meiner Meinung nach als das Acetat des einfachen Diphenochinondiimins anzusehen. In dem blauen Körper vermute ich eine niedrigere Stufe der Oxydation, vielleicht eine (chinhydronartige) Verbindung von Imoniumsalz mit noch unverändertem Benzidin. Wenn die blaue bzw. gelbe Lösung Diphenochinondiimoniumacetat enthält, so mufs beim Durchschütteln einer Lösung von freiem Diimin in einem indifferenten Mittel mit sehr verdünnter Essigsäure die Säure sich infolge der Bildung von Diiminacetat charakteristisch färben. Die Färbung wird gelb sein, wenn die indifferente Lösung nur Diimin, blau dagegen, wenn sie neben Diimin auch unverändertes Benzidin enthielt. Dies ist in der Tat der Fall und mir diente bei den Versuchen, das Diimin durch Oxydation von Benzidin mit Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung darzustellen, die blaue Reaktion als Nachweis seiner Anwesenheit. Ich erhielt hiebei immer nur die blaue Färbung, weil durchweg bedeutende Mengen von Benzidin unangegriffen blieben.

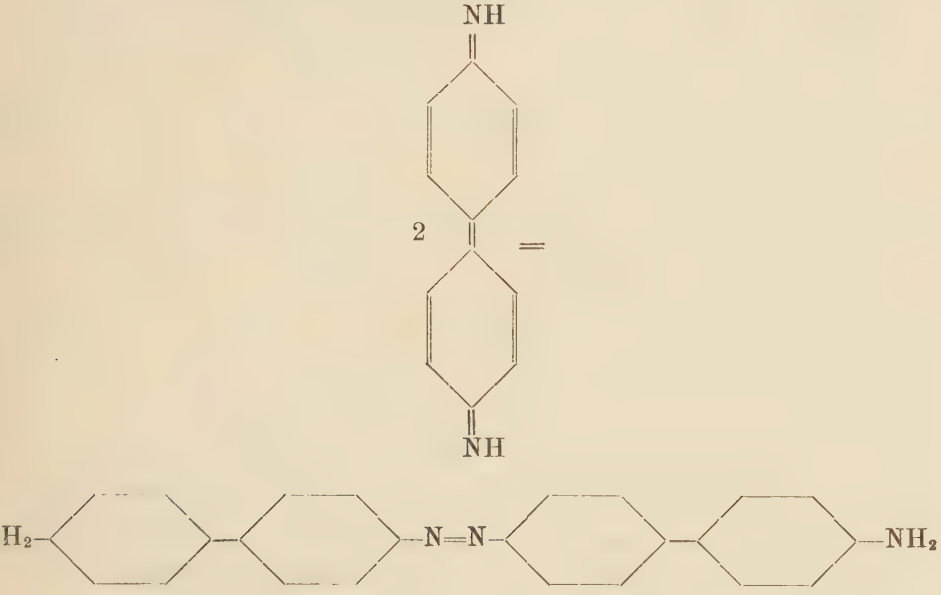
Bei diesen Benzidin-Oxydationsversuchen traten immer neben Diimin noch braungefärbte Körper auf und nach Eindampfen der Äther- bzw. Chloroformlösungen blieben nur diese und unverändertes Benzidin zurück; Iminreaktion gab das isolierte Produkt gar nicht oder nurmehr schwach. Das Diphenochinondiimin scheint sehr zur

---

1) Lauth hat aus der blauen Lösung durch Kochsalz einen Körper in blauen Flocken gefällt, ihn jedoch weiter nicht untersucht, sondern nur die Vermutung ausgesprochen, das von Julius entdeckte, charakteristische blaue Benzidinchromat sei vielleicht ein Salz dieses Körpers. Ich bin hierin ebenfalls Lauths Ansicht. — In dem kürzlich von I. N. Barzilowsky (Chem. Ztg. 1905, 292, 366) dargestellten Benzidinferrocyanat handelt es sich jedenfalls auch um das Salz des blauen Oxydationsproduktes.

Polymerisation zu neigen und es zeigte sich, dafs die braunen Körper solche Polymerisationsprodukte sind.

Da es in keiner Weise gelingen wollte, das Diphenochinondiimin als solches zu isolieren, so untersuchte ich die Polymerisationsprodukte genauer. Unter ihnen konnte ich das prachtvoll kristallisierende Diaminoazodiphenyl, welches aus zwei Molekülen Diimin gebildet erscheint, isolieren.

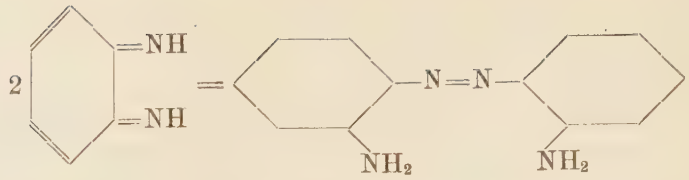


Das Entstehen dieses Körpers wäre auch durch direkte Oxydation von Benzidin denkbar[1]; jedoch ist diese Bildungsweise wenig wahrscheinlich, einmal wegen der angewandten Oxydationsmethode, die ja vom Diphenol auch zum entsprechenden Chinon führt, dann aber vor allem bei Betrachtung einer ähnlichen Reaktion in der Benzolreihe. Hier polymerisiert sich nämlich das Ortho-chinondiimin in analoger Weise zum o-Azoanilin.[2] Die Reaktion tritt hier glatt ein neben der Bildung eines Phenazinderivates und konnte gut beobachtet werden.

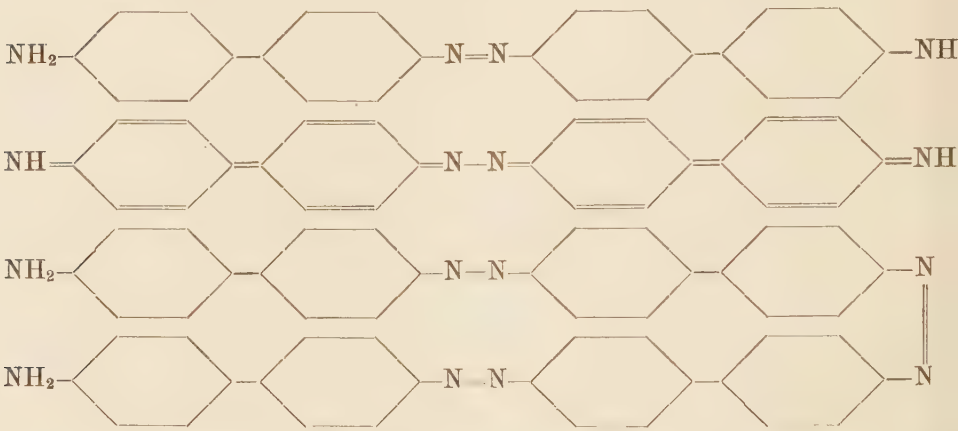
---

1) Meyer und Jakobsen, S. 253. Oxydation von Amidokörpern zu Azokörpern.

2) Privatmitt. von Herrn Dr. A. Pfannenstiel.



Es ist klar, dafs das Diaminoazodiphenyl durch weitere Oxydation wieder chinoid werden und sich nochmals in derselben Weise polymerisieren kann:



Ein Gemisch eines derartigen mit ähnlichen, hochmolekularen Azokörpern liegt vielleicht in dem in Benzol unlöslichen Rückstand vor, der bei der Isolierung des Diaminoazodiphenyls abfällt.[1])

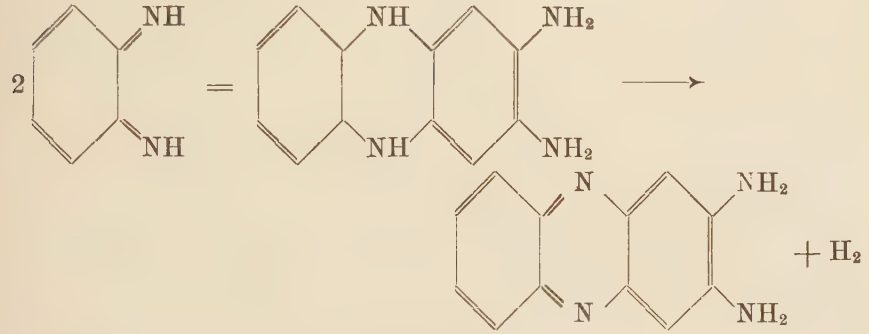
Möglicherweise besteht auch das Oxydationsprodukt, welches ich aus Benzidin mittels Ferricyankalium[1]) erhielt, aus solchen Verbindungen.

Bevor ich wieder auf das Diaminoazodiphenyl zurückkomme, möchte ich an dieser Stelle einiges über zwei weitere vermutliche Polymerisationsprodukte des Diphenochinondiimins erwähnen, die sich aus den braunen Oxydationsprodukten des Benzidins aufser dem Azokörper allerdings nicht in analysenfähigem Zustand isolieren liefsen. Ich erhielt sie als schwarze amorphe Substanzen. Die eine von ihnen löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit schön dunkelroter Farbe, die andere ist darin unlöslich. Durch reine schweflige Säure werden beide leicht reduziert, wobei sie gelbbraune Lösungen geben. Das Reduktionsprodukt des in Schwefelsäure unlöslichen Körpers besitzt

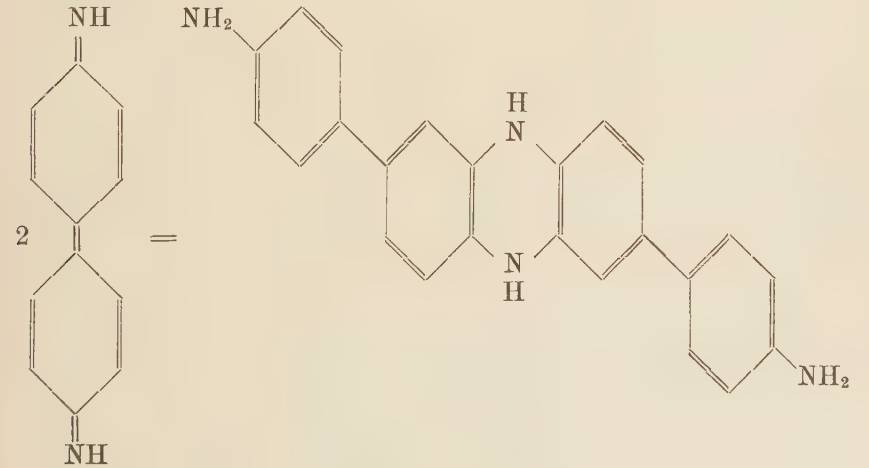
1) S. Experiment. Teil, II. Kap.: Nebenprodukte der Oxydation von Benzidin.

die merkwürdige Eigenschaft, sich an der Luft wieder zu oxydieren. Seine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung verhält sich wie eine sauere Küpe. Darin eingetauchte Baumwolle färbt sich an der Luft, besonders beim Waschen, substantiv bordeauxrot, durch Säure schlägt die Farbe in Gelb um und kommt durch Ammoniak wieder zum Vorschein.

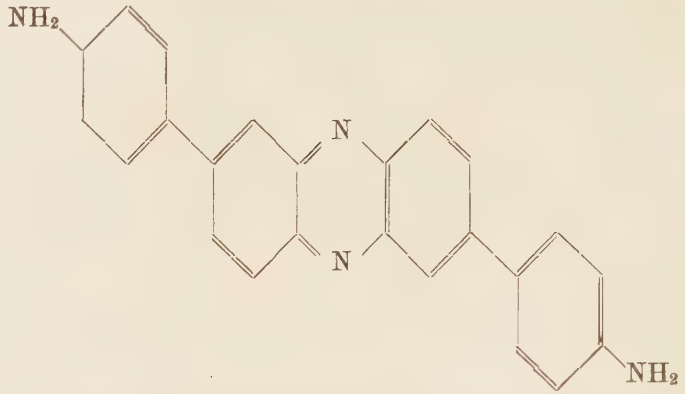
Wie schon erwähnt, polymerisiert sich nun o-Chinondiimin aufser zu o-Azoanilin nebenbei auch zu einem Derivat des Phenazins, nämzu dessen Dihydrodiaminoverbindung, die durch Oxydation leicht in Diaminophenazin selbst übergeht:



Da eine Analogie auch mit dieser Reaktion der Benzolreihe nicht ausgeschlossen ist, so liegt die Vermutung nahe, dafs die beiden eigentümlichen Nebenprodukte meiner Azoverbindung vielleicht Derivate eines Azins der Diphenylreihe sind. Ihre Eigenschaften sprechen entschieden dafür. Die Azinbildung könnte man sich leicht etwa so vorstellen.



Dieses Hydroazin wäre leicht zu dem gefärbten Azin oxydierbar:



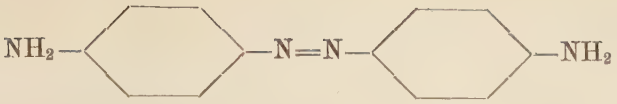
Dafs die Körper freie Amidogruppen enthalten, ist aus ihrer Diazotierbarkeit ersichtlich.

Das p,p'-Diamino-azodiphenyl war unter den Polymerisationsprodukten des Diphenochinondiimins, die bei der Oxydation von Benzidin mit Bleisuperoxyd in Chloroform entstanden, das einzige, welches ich kristallisiert erhalten konnte. Dies gelang, freilich nur sehr schwer, durch häufiges Umkristallisieren. Erst als ich eine Reinigungsmethode mittels schwefliger Säure gefunden hatte (die schädlichen Verunreinigungen werden durch sie reduziert, der Körper selbst jedoch nicht angegriffen) konnte ich ihn in prachtvollen dunkelgelbroten Nadeln aus Benzol erhalten. In allen üblichen Lösungsmitteln ist die Substanz unlöslich oder sehr schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tief orangegelber Farbe.

Dafs der Körper kein durch Stickstoff-Kohlenstoffbindung aus dem Diimin entstandenes Polymerisationsprodukt ist, konnte durch seine leichte Reduzierbarkeit zu Benzidin (Zinkstaub und Essigsäure, Zinnchlorür) festgestellt werden. Von einer Molekulargewichtsbestimmung mufste wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz abgesehen werden. Die Molekulargröfse wurde aber durch Darstellung einer Reihe von Derivaten unzweideutig bestimmt.

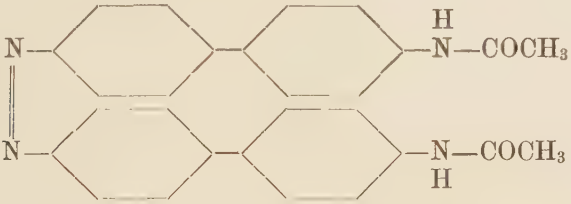
Die Salze des Körpers sind in Wasser nicht löslich. Es wurde ein Mono- und Di-chlorhydrat analysiert, ockergelb gefärbte Pulver, die keine kristallinische Struktur erkennen liefsen.

Merkwürdig verschieden ist das Diamino-azodiphenyl im Vergleich mit Amido-azobenzol und Paraazo-anilin:

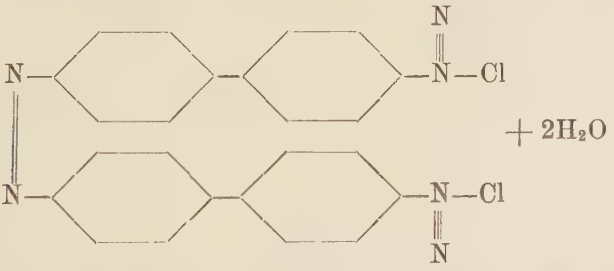


welche beide Farbstoffe sind und tief gefärbte Salze bilden. Diamino-azodiphenyl zeigt so gut wie keine Affinität zur Faser. Die Ursache scheint in der schwachen Basizität des Körpers zu liegen. Die geringe Färbung der Salze rührt wohl davon her, dafs sich die Wirkung der chromophoren Amidogruppen nur schlecht durch die Diphenylbindung fortpflanzen kann.

Durch Acetylierung des Diamino-azodiphenyls wurde sein Diacetylderivat erhalten von der Formel:



Der eigentliche Schlüssel zur Konstitutionsaufklärung des sonst wenig reaktionsfähigen Körpers war seine Diazotierbarkeit. Er läfst sich nämlich durch salpetrige Säure in leicht lösliche Diazoniumsalze überführen. Das Bisdiazonium-chlorhydrat von der Formel:



ist ein schön kristallisierender orangeroter Körper. Es ist ein ausgezeichneter Farbstoff und zieht mit Energie auf Seide. Die Färbung ist feurig hellorange. Auf Baumwolle zieht der Diazokörper substantiv mit einem schönen Ockergelb. Die Färbungen sind absolut echt.

Mit Aminen und Phenolen gibt das Diazoniumchlorid unlösliche Kuppelungsprodukte. Dasjenige mit Naphtionsäure wurde wegen des Vergleichs mit Congo einer näheren Untersuchung unterzogen. Vergleichende substantive Ausfärbungen zeigten merkwürdigerweise, dafs

das „Congo“ des Azodiphenyls schwächer die Fähigkeit besitzt, substantiv auf Baumwolle zu ziehen als das gewöhnliche Congo und noch viel schwächer als das nicht gekuppelte Diazoniumsalz. Die Färbung ist blaustichiger rot als die mit gewöhnlichem Congo erzeugte.

Zur vollständigen Identifizierung wurde noch der Versuch gemacht, die Diazoniumverbindung durch Reduktion mit Alkohol in das schon bekannte, von Zimmermann[1]) und später noch von E. Bandrowski und M. Prokopeczko[2]) beschriebene Azodiphenyl überzuführen.

Der Versuch glückte nicht ganz und zwar deshalb, weil das erhaltene Azodiphenyl von den beiden andern Körpern, deren Beimengung vorauszusehen war, nämlich seinem Äthoxy- und Diäthoxyderivat nicht durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden konnte. Das Produkt hatte die zu erwartenden Eigenschaften. Es konnte weder mit Säuren, noch mit Alkalien Salze bilden; Löslichkeit sowie Schmelzpunkt waren natürlich etwas verschoben. Die Analysen deuteten auch auf ein Gemisch der drei Körper hin; nur eine mit einer Fraktion ausgeführte Stickstoffbestimmung stimmte genau für Azodiphenyl.

N,N′ alkylierte Diphenochinonimoniumsalze.

Wie Benzidin selbst, so gehen auch seine Alkylderivate bei gelinder Oxydation in saurer Lösung in Verbindungen über, welche in einer starkgefärbten und in einer schwachgefärbten Reihe von Salzen auftreten. Diese beiden Salzreihen unterscheiden sich jedoch von dem blauen bzw. gelben Oxydationsprodukt des nicht substituierten Benzidins dadurch, dafs in ihnen nicht verschiedene Stufen der Oxydation vorliegen, sondern die starkgefärbte Form, die nur in neutraler oder schwachsaurer Lösung existenzfähig ist, geht hier einfach durch Säure in die schwachgefärbte über; durch vorsichtigen Zusatz von Alkali oder Natriumacetat tritt wieder die rückwärtige Umwandlung ein. Wäfsrige Lösungen von Chlorid, Sulfat und Acetat[3]) sind in der starkgefärbten Reihe grün, in der schwachgefärbten gelb. Die beiden Salzreihen erinnern lebhaft an das Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe.

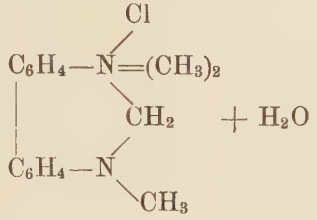
---

1) Ber. 13, 1962.

2) C. 1904, 1491.

3) Das Acetat der grünen Form ist auch in stärker essigsaurer Lösung beständig, erst bei Gegenwart von viel Eisessig schlägt die Farbe in Gelb um.

Die Farbenerscheinungen bei der Oxydation alkylierter Benzidine sind schon lange bekannt. So erwähnt sie Michler[1]) gelegentlich der Beschreibung des Tetramethyl- und Tetraäthyl-benzidins, ferner Schiff und Vanni[2]) beim Tetra- und Diäthyl-benzidin. Über eine genauere Untersuchung der gefärbten Produkte liegt bisher nur eine Arbeit, nämlich von Lauth[3]) und zwar über die Oxydation des Tetramethylbenzidins vor. Lauth erhielt daraus mit Eisenchlorid ein in grünen Nadeln kristallisierendes, unbeständiges Chlorhydrat, dem er die Zusammensetzung $C_{16}H_{21}N_2ClO$ und folgende Konstitutionsformel zuschreibt:



in Übereinstimmung mit der Auffassung, die C. Wurster[4]) hinsichtlich der Oxydationsprodukte von alkylierten p-Phenylendiaminen geäufsert hat. Die gelbe Salzform des Oxydationsproduktes hat Lauth nicht untersucht; er erwähnt lediglich, dafs die Farbe des grünen Chlorids durch überschüssige Säure in Orange umschlägt.

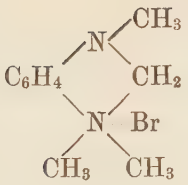
In bezug auf den grünen Körper weichen meine Resultate in mehreren Punkten von Lauths Angaben ab. Der Kohlenstoffgehalt differiert um ca. 7 % von der Formel, welche Lauth vermutlich nur auf Grund von Chlorbestimmungen angenommen hat. Die Analysen waren stark schwankend infolge der Zersetzlichkeit der Substanz. Die Zusammensetzung wird am besten ausgedrückt durch die Formel:

$$C_{16}H_{21}ON_2Cl + H_2O.$$

Schon Lauth erkannte die Analogie des Körpers mit den von Wurster beschriebenen, stark gefärbten Oxydationsprodukten der alkylierten Para-phenylendiamine und nimmt hinsichtlich der Konstitution des grünen Chlorids auf folgende Formel Wursters:

---

1) Ber. 14, 2161; 17, 115.
2) Ann. 258, 367.
3) Bull. soc. chim. 1891, 1, 62.
4) Ber. 12, 1803, 1807, 2071.



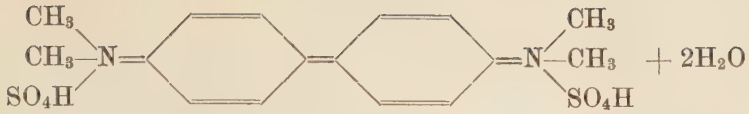
für das analoge Derivat des Tetramethyl-p-phenylendiamins Bezug. Diese Interpretation ist längst aufser Kurs geraten, an ihre Stelle ist die Annahme getreten, welche A. Bernthsen[1]) schon in seinen schönen Studien in der Methylenblau-Gruppe voraussetzt, nämlich dafs die Oxydationsprodukte der alkylierten p-Phenylendiamine Chinoniminderivate sind. Bei der Aufklärung des Methylenblauprozesses hat Bernthsen gezeigt, dafs das Wurster'sche rote Oxydationsprodukt des Amino-dimethylanilins als Zwischenprodukt der Methylenblaubildung auftritt, wobei es Thioschwefelsäure in derselben Weise wie Chinon addiert; durch die letztere Beobachtung brachte Bernthsen den Beweis, dafs die Wurster'schen Salze Chinon-imoniumsalze sind.

Dem Verhalten der grünen wie der gelben Salze der alkylierten Benzidine trägt die Annahme sehr gut Rechnung, dafs diese Salze ebenfalls Imoniumderivate uud zwar des Diphenochinons sind. R. Willstätter und A. Pfannenstiel[2]) haben gezeigt, dafs auch in der Benzolreihe neben der stark gefärbten Salzform der Wurster'schen Körper eine wenig, bzw. nicht gefärbte Imoniumsalzform, wie sie im Chlorhydrat des Chinondiimins selbst vorliegt, zu unterscheiden ist. Während sich jedoch hier das dem farblosen Diimoniumsalz entsprechende, gefärbte, ebenso die den gefärbten alkylierten Imoniumsalzen entsprechenden ungefärbten oder wenig gefärbten Derivate nicht fassen liefsen, ist es in der Diphenylreihe gelungen, Vertreter beider Salzreihen, sowohl beim Tetra- wie beim Dimethylbenzidin zu isolieren.

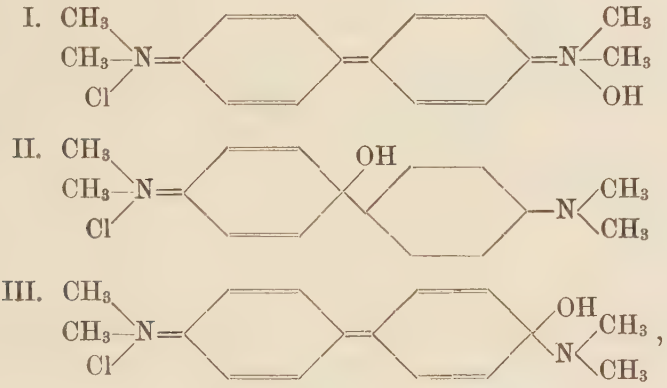
Was die gelbe Salzreihe betrifft, so läfst sich deren Konstitution sehr leicht als die eines normalen Imoniumsalzes interpretieren. Einem aus Tetramethylbenzidin erhaltenen Bisulfat z. B. von der Zusammensetzung: $(C_{16}H_{20}N_2)SO_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$ dürfte folgende Formel eines Diphenochinon-N,N′-tetramethyl-diimonium-bisulfates zuzuschreiben sein:

---

1) Ann. 230, 162, 251, 11, 82.
2) Ber. 38, 2244.



Weit schwieriger ist es, die grüne Salzreihe zu formulieren. Der empirischen Zusammensetzung nach enthält sie nur einen Säurerest, der andere ist durch Hydroxyl ersetzt, und es ergibt sich die Schwierigkeit, welchen Platz diese Hydroxylgruppe im Molekül einnehmen soll. Für das grüne Chlorid ($C_{16}H_{21}ON_2Cl$) kommen folgende drei Formeln in Betracht:



welche der Umwandlung in die normalen Chinondiimoniumsalze der gelben Reihe in saurer Lösung, in alkyliertes Benzidin bei der Reduktion genügen, namentlich aber die tiefe Farbe erklären sollen.

Die Formel I halte ich für ausgeschlossen, da die grünen Salze auch in stark essigsaurer Lösung existieren, ferner weil sie aus den Lösungen der alkylierten Benzidin-dichlorhydrate auf Zusatz von Eisenchlorid ausfallen. Die Formel würde ja besagen, dafs im angeführten Falle ein Ammoniumoxydhydrat, im Falle des Dimethylbenzidins ein Chinonimin aus Lösungen kristallisiert, welche freie Mineralsäure enthallen (beim Derivat des Dimethylbenzidins könnte man sich den Sauerstoff bei dieser Formulierung wohl nur in Form von Kristallwasser vorstellen).

Die Formel II läfst die tiefe Farbe der Salze nicht verstehen, die als Imoniumderivate von Chinolen erscheinen. Die Chinole sind aber nach den grundlegenden Arbeiten von Zincke, Auwers und Bamberger farblos.

Als den wahrscheinlichsten Ausdruck für die Konstitution betrachte ich demnach die dritte Formel, welche die eine Hälfte des Diphenyls als Chinonimoniumsalz und die andere als Aminochinol erscheinen läfst. Um die Farbenvertiefung zu erklären, sei an folgenden Satz erinnert, den vor kurzem R. Scholl[1]) in seinen Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren aufgestellt und mit vielen Beispielen gestützt hat:

„Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert werden, dafs ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Farbvertiefung verbunden sein." Im gegegebenen Falle handelt es sich zwar nicht um die Reduktion eines Chromogens, sondern um eine Veränderung durch Umlagerung; aber der Satz von Scholl erlaubt eine allgemeinere Fassung; man darf in ihm ohne Zweifel das Wort „reduziert" durch „verändert" ersetzen.

Das gelbe Oxydationsprodukt zeigt einfach die Farbe eines Chinonimoniumsalzes, das grüne aber ist ein Chinonimoniumsalz, dessen Farbe durch die auxochromen Reste der Aminochinolhälfte wesentlich vertieft wird.

Eine Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffen liegt insoferne vor, als diese in überschüssig saurer Lösung gleichfalls nur Chinonimoniumsalzfarbe aufweisen, während in den Farbstoffen selbst die Farbe der Chinonimoniumsalze durch die auxochromen Gruppen charakteristisch vertieft ist.

Die Umwandlung der gelben in die basische grüne Reihe erfolgt nach meiner Anschauung so, dafs der Säurerest am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird, und dafs diese sich vom Stickstoff nach dem benachbarten Kohlenstoff begibt, ähnlich wie sie z. B. bei Bildung der Carbinole aus Triphenylmethanfarbstoffen an den Methankohlenstoff oder beim Carbinol aus Phenylacridiniumsalz nach A. Hantsch und M. Kalb[2]) an das gegenüberliegende Kohlenstoffatom wandert. Das grüne Chlorid ist die Pseudobase des gelben.

Die Chinonnatur der gefärbten Salze erweist sich in ihrem Verhalten gegen schweflige Säure; diese bewirkt zum Teil Reduktion zum Alkylbenzidin, andrerseits addiert sie sich und liefert dessen Monosulfosäure in beträchtlicher Ausbeute, analog der Bildung von

---

1) Ber. 36, 3410, 3426.

2) Ber. 32, 3109; A. Hantsch, Ber. 32, 575, 595.

Paraphenylendiaminsulfosäure nach Erdmann[1]) bei Einwirkung von Natriumsulfit auf das chinoide Oxydationsprodukt des Phenylendiamins. Die entstehende Tetramethylbenzidinmonosulfosäure

konnte identifizieren mit der, welche ich durch Sulfurierung der Base mit rauchender Schwefelsäure erhielt, woraus die m-Stellung der Sulfogruppe wahrscheinlich ist.

Gleichen also die Benzidinderivate in bezug auf die Addition von schwefliger Säure dem Chinondiimin, so unterscheiden sie sich von ihm wesentlich in ihrem Verhalten in saurer Lösung. Es gelingt nicht, die gefärbten Salze, die in saurer Lösung recht beständig sind, durch Hydrolyse in Amin und Diphenochinon zu spalten. Ganz unbeständig hingegen sind die Diphenochinonimoniumverbindungen gegen Alkalien, auch schon gegen Ammoniak und Natriumacetat. Die gelben Salze gehen dabei zuerst in die grünen über, diese scheiden unreines Alkylbenzidin ab.

Der Sauerstoff, welcher beim Übergang von Imoniumsalz zum Benzidinderivat verfügbar wird, wirkt auf einen kleinen Anteil der Substanz weiter oxydierend unter Verwandlung derselben in gefärbte Produkte, welche das ausgefällte Alkylbenzidin verunreinigen. Es gelang ferner noch aus der alkalischen Lauge eine kristallisierte Verbindung vom Charakter eines Aminophenols zu isolieren. Lauth hat angegeben, bei der Zersetzung seines grünen Chlorides mit Alkali trete Wasserstoffsuperoxyd auf; ich vermochte indessen bei vielen Versuchen nie eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd aufzufinden.

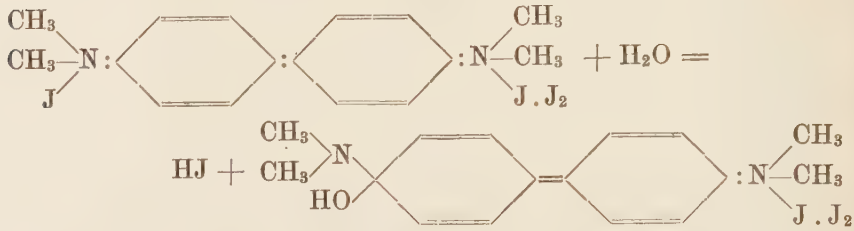
Läfst man das grüne Chlorid sich von selbst zersetzen, so tritt Formaldehyd auf (was Lauth entgangen zu sein scheint) und das Zersetzungsprodukt enthält dann aufser Tetra- auch Trimethylbenzidin.

Von andern chinoïden Eigenschaften der Diphenochinonimoniumsalze sind noch die leichte Reduzierbarkeit zum Alkylbenzidin durch die verschiedensten Reduktionsmittel, ferner ihre oxydierenden Fähigkeiten zu erwähnen. So wird durch sie aus Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit gesetzt, aus Anilinsulfatlösung ein emeraldinähnlicher Niederschlag gefällt.

---

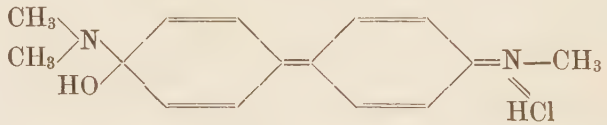
1) Ber. 37, 2906; vergl. R. Willstätter und E. Mayer, 37, 1494.

Die Umwandlung der einen Salzreihe in die andere läfst sich sehr schön bei dem Perjodid des Oxydationsproduktes von Tetramethylbenzidin beobachten. Die an einem plötzlichen Farbenumschlag von Rotbraun in Schwarz kenntliche Veränderung, welche einfach durch Versetzen der mäfsig salzsauren Suspension des rotbraunen, der gelben Salzreihe angehörenden Perjodids mit viel Wasser bewirkt wird, verläuft gemäfs folgender Gleichung:



Das dem Bisulfat entsprechende gelbe Dichlorid ist in Wasser ungemein leicht löslich; es konnte nicht als solches, jedoch in Form eines Platinates analysiert werden.

Das Dimethylbenzidin liefert ganz analoge Imoniumsalze wie das Tetramethylderivat. In der basischen grünen Reihe konnte ich ein Chlorid von der Formel:



gewinnen, einen dem tetramethylierten Produkt in Farbe, Kristallform und sonstigen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlichen Körper.

In der gelben Reihe liefs sich das Dichlorid, auch hier nur in Form seines Platinsalzes, zur Analyse bringen. Aufserdem stellte ich ein Dibromid von der Formel:

einen ungeheuer zersetzlichen Körper, dar. Ich erhielt ihn durch Addition von Brom an Dimethylbenzidin in indifferenter Lösung in blauen Flocken.

Durch Zersetzung der ätherischen Suspension dieses Körpers mit Ammoniakgas hoffte ich zum dimethylierten Diphenochinondiimin zu kommen:

Trotzdem ich diesen Körper in der braungelb gefärbten Ätherlösung leicht durch Schütteln derselben mit verdünnter Säure (Blaugrün- bzw. Gelbfärbung) nachweisen konnte, gelang es nicht, ihn zu isolieren, da er anscheinend sehr zur Polymerisation neigt. Auch Versuche, das Dimethyldiimin durch Oxydation von Dimethylbenzidin mit Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung zu erhalten, hatten nicht viel bessere Resultate.

Das Dimethylbenzidin war bisher noch nicht bekannt. Zu seiner Gewinnung ging ich von Benzidin aus und bediente mich, um in diesem zwei Wasserstoffatome zu schützen, der sicheren Methode von Hinsberg.[1]) Durch Einwirkung von Toluolsulfosäurechlorid auf Benzidin erhielt ich das Ditoluolsulfonbenzidin:

Bearbeitung dieses Körpers mit Dimethylsulfat nach dem Verfahren von Ullmann[2]) führte zu seinem Dimethylderivat:

Durch Verseifung des Ditoluolsulfondimethylbenzidins mit Schwefelsäure erhielt ich endlich das symmetrische Dimethylbenzidin:

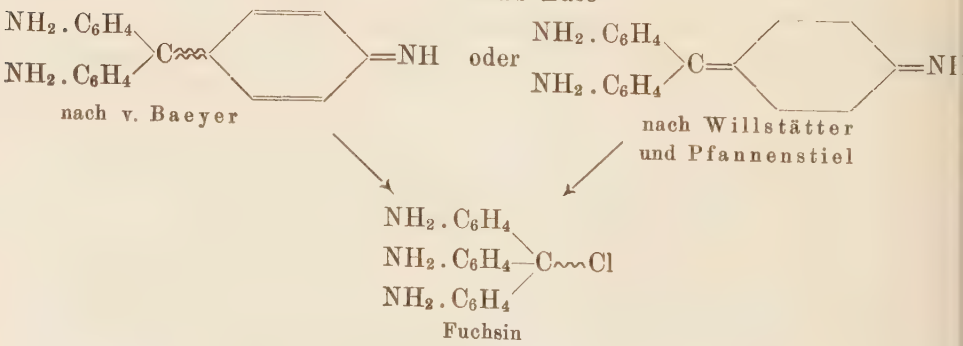
Die Existenz der schwach und der stark gefärbten Salzreihe bei den alkylierten Diphenochinonimoniumsalzen erinnert nicht nur an die

1) Ber. 23, 2962; Ann. 272, 231.
2) Ann. 327, 110.

Triphenylmethanfarbstoffe, sondern auch, wie schon bemerkt, an gewisse Chinonimoniumsalze der Benzolreihe. Die Imine selbst sind hier farblos bis schwachgelb, ebenso deren Salze. Die erwähnten Wurster'schen Salze, die nach Bernthsen auch als Chinoniminderivate reagieren, sind rot bis blau. R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) nehmen an, dafs hier zwei verschiedene chinoïde Zustände vorliegen, die man am besten verstehen könne, wenn man v. Baeyers[2]) Ideen, die er in der letzten Abhandlung über „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" ausgesprochen hat, folge. Dann sind die normalen Salze der Imine wie diese selbst wenig gefärbt. Der Übergang in die gefärbte Salzreihe erklärt sich durch Verwandlung einer Doppelbindung in eine Bindung von besonderer Natur, die v. Baeyer als Carboniumdoppelbindung beschrieben hat.

Ebenso liegen die Verhältnisse in der Triphenylmethanreihe. Die v. Baeyer und Villiger dargestellten Fuchsonimine sind braungelb gefärbt; durch Salzbildung gehen sie in die Farbstoffe mit Carboniumbindung über: z. B.

Homolkas Base



Die im Vorhergehenden für die grüne Reihe der Diphenochinonimoniumsalze aufgestellte Formel ist vielleicht noch kein genügender Ausdruck für deren Konstitution. Während in der gelben Reihe normales Chinondiimoniumsalz vorliegt, kann man die Farbe der grünen Reihe einer Carboniumdoppelbindung zuschreiben und dafür vielleicht folgenden Formelausdruck anwenden:

1) Ber. 38, 2244.
2) Ber. 38, 569.

Experimenteller Teil.

I. Kapitel.

Über Diphenochinon.[1])

Ausgangsmaterial.

Das als Ausgangsmaterial dienende γ-Diphenol wurde im wesentlichen nach den Angaben von Hirsch[2]) durch Verkochen einer schwefelsauren Lösung von diazotiertem Benzidin hergestellt. Die hiedurch erhaltene heifse Flüssigkeit enthält jedoch entgegen der angegebenen Vorschrift den gröfsten Teil des gebildeten Diphenols schon in ausgeschiedenem Zustande. Es wurde deshalb nach dem Erkalten die noch gelblich gefärbte Substanz in ihrer Gesamtmenge isoliert und zur Reinigung in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Äther ausgeschüttelt. Die alkalische wie die ätherische Lösung wurde durch Behandeln mit viel Tierkohle aufgehellt. Beim Konzentrieren des Äthers kristallisierte ein farbloses Produkt vom Schmelzpunkt 273—274° in einer Ausbeute von 39 g aus 50 g Benzidin.

Darstellung von Diphenochinon mit Hilfe von Bleisuperoxyd.

Zur Darstellung des Chinons im Reagierglase genügt es, wenig Diphenol, in Benzol suspendiert, ein paar Minuten lang mit viel Bleisuperoxyd zu kochen; die filtrierte Lösung scheidet das Oxydationsprodukt in schönen Nadeln oder Blättchen aus.

Bei Gewinnung gröfserer Mengen ist es vorzuziehen, den Prozefs in zwei Phasen auszuführen, indem man zunächst in kalter ätherischer

1) Vergl. Ber. 38, 1232.
2) Hirsch, Ber. 22, 335.

Lösung das Dipheno-Chinhydron entstehen läfst und dann in Benzol bei Siedetemperatur die Oxydation vervollständigt.

Die Lösung von 10 g Diphenol in 1 kg Äther schüttelte ich mit 100 g Bleisuperoxyd[1]) einen Tag lang mittels der Maschine. Das anfangs als grüner, kristallinischer Niederschlag sich ausscheidende Chinhydron wird im Laufe der Zeit zum Teil weiter oxydiert. Die ätherische Lösung wird dann vom braunen Schlamme getrennt, abgedampft und der hinterbleibende Rückstand von wenig unreinem Chinhydron zusammen mit dem Bleisuperoxydschlamme, der die Hauptmenge des entstandenen Reaktionsproduktes enthält, mit 2 l Benzol $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde unter Zugabe eines weiteren Überschusses von ca. 200 g Bleisuperoxyd am Rückflufskühler unter häufigem Umschütteln gekocht. Die abfiltrierte dunkelgelbrote Lösung scheidet beim Erkalten ca. 3,5 g Diphenochinon in derben, chromsäureähnlichen Kristallen aus. Das Bleisuperoxyd extrahiert man noch zweimal mit je 1 l Benzol bei Siedehitze und engt diese Extrakte, vereinigt mit der Mutterlauge der ersten Kristallisation, mäfsig ein. Es lieferten diese Lösungen noch durchschnittlich 1,5—2 g Chinon in Form heller, feiner Nädelchen. Ein kleiner unreiner, chinhydronhaltiger Rest der Substanz bleibt in den letzten Laugen und einen beträchtlicheren Anteil hält hartnäckig das Bleisuperoxyd zurück.

Abgesehen von der schlechten Ausbeute ist an dieser Methode ein Mangel der verhältnismäfsig ungeheuere Verbrauch an Bleisuperoxyd, welcher die Darstellung des Diphenochinons in noch gröfserem Mafsstabe fast unmöglich macht, insofern sich schon bei den beschriebenen Mengenverhältnissen das Bleisuperoxyd trotz häufigen Umschüttelns leicht am Boden des Kolbens festsetzt und dadurch der Reaktion zum Teil entzogen wird. Mit geringeren Mengen von Oxydationsmittel entstehen jedoch nur die schon erwähnten hellen, feinen Nädelchen, die ein nicht ganz reines Produkt darstellen.

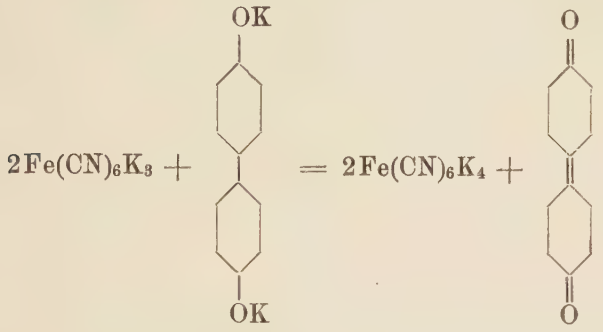
Ferricyankalium-Methode.

Die Beobachtung, dafs aus Diphenolalkalisalz in wässriger Lösung durch rotes Blutlaugensalz das schöne violette Diphenochinhydron-

---

1) Das käufliche Bleisuperoxyd enthält sehr viel Feuchtigkeit; es ist notwendig, dasselbe vorher im Trockenschrank zu entwässern.

natrium- bzw. Kaliumsalz gefällt wird, führte auf den Gedanken, dafs sich Diphenol durch genügend Ferricyankalium auch vollends zum Chinon oxydieren liefse. In der Tat verläuft die Reaktion glatt nach dem Schema:



wobei das violette Chinhydronsalz als Zwischenprodukt auftritt.

1,8 g Diphenol werden in 12 ccm Kalilauge von 10 % Gehalt gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. Diese, sowie eine Auflösung von 7 g Ferricyankalium in 100 ccm Wasser werden mit Kochsalz gesättigt und wenn nötig filtriert. Der Zusatz von Kochsalz ist nötig, weil das Diphenochinon sonst in so fein verteiltem Zustand ausfällt, dafs es durch das Filter läuft. Die Ferricyanidlösung wird nun in Portionen unter gutem Umschütteln zur alkalischen Phenollösung gegeben. Während des Eintragens der zweiten Hälfte des Oxydationsmittels wird das anfänglich ausgeschiedene tiefblauviolette Diphenochinhydronkalium allmählich grün und schliefslich in rein gelbe Flocken von Diphenochinon verwandelt. Das Produkt wird auf einer grofsen Nutsche abgesaugt, ca. 10 Mal mit Wasser und 4 Mal mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Da das Diphenochinon gegen Wasser und noch viel mehr gegen Alkalien unbeständig ist, so mufs man den ganzen Prozefs so schnell wie möglich ausführen. Hat man sorgfältig gewaschen und getrocknet, so läfst sich das Produkt unverändert aufbewahren.

Beim Umkristallisieren in Benzol zeigte es sich, dafs das so erhaltene Diphenochinon nur in Form der hellen feinen Nädelchen kristallisiert (also nicht vollkommen rein ist), während ein dunkel gefärbter kleiner Rückstand von unreinem Chinhydron vom Benzol nicht aufgenommen wird. Die näheren Gründe dieser teilweisen, wenn auch nur geringen Zersetzung konnten leider nicht aufgeklärt

werden[1]). Vielleicht sind es hartnäckig anhaftende Spuren von Wasser oder Alkali, welche während des Auflösens in Benzol zersetzend auf den Körper wirken. Jedenfalls aber leistet die Methode, besonders in Anbetracht der fast theoretischen Ausbeute (1,6 g Rohprodukt aus 1,8 g Diphenol) da, wo es sich nur darum handelt, Diphenochinon von präparativer Reinheit anzuwenden, gute Dienste.

Diphenochinon.

Zusammensetzung und Eigenschaften.

Für die erste Analyse des Diphenochinons dienten die nach der Bleisuperoxyd-Methode gewonnenen chromsäureartigen Kristalle, für die zweite die aus deren Mutterlauge erhaltenen feinen Nädelchen.

I. 0,2350 g Subst.: 0,6724 g CO_2 — 0,0920 g H_2O.
II. 0,2900 g Subst.: 0,8327 g CO_2 — 0,1118 g H_2O.

$C_{12}H_8O_2$	ber.:	C 78,23	H	4,38
	gef.:	I. 78,04		4,38
		II. 78,31		4,31

Die schon wiederholt erwähnten beiden Modifikationen des Chinons sind in ihrem Aussehen so merkwürdig verschiedenartig, dafs anfängliche Zweifel, ob es sich wirklich um ein und dieselbe Substanz oder um zwei Isomere handelt, wohlberechtigt waren. Die erste Form besteht aus harten, spröden und glänzenden Nadeln, die sich oft zu Blättern aneinanderreihen. Ihre Oberflächenfarbe ist blaurot bis braunrot, im durchfallenden Lichte sind sie rubinrot, die Farbe des Pulvers ist gelbrot.

Die zweite Form bildet ganz weiche Nädelchen von bronzeartiger bis goldgelber Farbe, welche in der Eigentümlichkeit, sich auf

1) Die Arbeit über Diphenochinon war bei Auffindung dieser Bildungsweise des Körpers eigentlich schon abgeschlossen, weshalb die Methode nicht mehr erschöpfend ausgearbeitet werden konnte.

dem Filter netzartig zusammenzufügen, an die Bedeutung des Namens „Cedriret“, welchen Reichenbach der tetramethoxylierten Verbindung gab, erinnern. Manchmal sind die Nädelchen so fein und wie Algenfäden biegsam, dafs die Flüssigkeit, in der sie schwimmen, sich wie eine dünne Gallerte verhält.

Eine kristallographische Untersuchung der beiden Modifikationen, für die ich Herrn Dr. H. Steinmetz verpflichtet bin, ergab, dafs die Kristalle übereinstimmend eine Auslöschungsschiefe von 31° zeigen, und nur insoferne sich kristallographisch von einander unterscheiden, als die Nädelchen gewöhnlich aus Zwillingen bestehen, die derben chromsäureartigen Kristalle aus komplizierteren Verwachsungen.

Es hat sich nun herausgestellt, dafs eine Verunreinigung durch Spuren von Diphenol die Ursache ist, welche die Ausbildungsform der Diphenochinonkristalle gleich so beträchtlich modifiziert. Gibt man zur gesättigten Lösung der chromsäureähnlichen Kristalle in Benzol ein kleines Körnchen Diphenol und konzentriert etwas, so kristallisiert beim Erkalten die Nädelchenform aus, welche nun durch Umkristallisieren nicht mehr verändert wird. Erst wenn die Benzollösung einige Zeit mit viel Bleisuperoxyd gekocht wird, findet wieder die entgegengesetzte Umwandlung, d. h. Reinigung vom beigemengten Diphenol, statt.

Auch durch Fällen der Benzollösung des reinen Chinons mit viel Ligroïn entsteht die Nädelchenform, welche in diesem Falle natürlich durch blofses Umkristallisieren wieder in die derbe Form übergeht.

Das Diphenochinon ist luftbeständig, nicht flüchtig und geruchlos, es färbt die Haut nicht. Der reine Körper zersetzt sich bei ca. 165° mit einem Schlage unter Weifsfärbung; kurz vorher tritt Dunkelfärbung ein. Die Reaktion bietet besonders bei gröfseren Mengen einen schönen Anblick. Sie setzt an irgend einer Stelle ein und rückt mit grofser Geschwindigkeit in scharfer Grenze durch die ganze Masse hindurch vor; dabei tritt bedeutende Temperatursteigerung ein. Das Umwandlungsprodukt ist eine graue, unschmelzbare, äufserst hart kristallinische Masse (vielleicht eines Polymerisationsproduktes), welche ein Mantel weifser Nädelchen von Diphenol umhüllt. Sie ist in allen Lösungsmitteln, selbst Anilin, Phenol und Naphtalin, bei Siedetemperatur unlöslich. Die weitere Untersuchung der Substanz wurde mangels einer Reinigungsmethode aufgegeben.

Verhalten gegen Lösungsmittel.

In kaltem Wasser ist das Diphenochinon unlöslich, beim Erwärmen wird es mit gelber Farbe schwer gelöst. Die Lösung färbt sich aber sehr bald undurchsichtig braun.

Alkohol löst erst in der Hitze mit tiefgelber Farbe. Beim Kochen tritt bald Braunfärbung und Abscheidung brauner Flocken ein. Eine verdünnte Lösung wird bei längerem Kochen unter vollständiger Reduktion schliefslich wieder farblos.

Amylalkohol löst kalt nicht, heifs ziemlich schwer. Die Lösung färbt sich beim Kochen dunkelrotbraun unter pulveriger, brauner Ausscheidung. Ähnlich verhält es sich gegen Eisessig.

Bei diesen Zersetzungen durch hydroxylhaltige Lösungsmittel (verdünnte Säuren wirken in gleichem Sinne) entstehen immer dunkelgefärbte, Diphenochinhydron enthaltende Substanzen. (Blaue Schwefelsäure-Reaaktion). Zersetzend wirkt endlich noch Natronlauge und zwar löst es sich, wenn in genügend fein verteiltem Zustande, schon in verdünnter Lauge, einige Zeit hindurch geschüttelt, vollständig mit bräunlicher Farbe auf; viel schneller noch in heifser.

In Äther ist das Chinon aufserordentlich wenig löslich, in Essigäther und Chloroform ist es kalt recht schwer, heifs etwas leichter löslich.

Kochendes Benzol löst ziemlich schwer (1 l ca. $1^1/_2$ g), kaltes recht schwer; es eignet sich am besten zum Umkristallisieren.

Auch aus Nitrobenzol, in welchem sich die Verbindung kalt sehr schwer, warm leicht löst, kristallisiert sie unzersetzt aus und zwar bei schnellem Abkühlen in sehr feinen Nadeln, bei langsamem in Täfelchen.

Die Lösungen von Diphenochinon sind tiefgelb und zwar viel intensiver gefärbt als die des Benzochinons. Sie weisen keine Absorptionsbänder auf und zeigen Auslöschung im Violett, beginnend bei λ 445 (Schicht der gesättigten benzolischen Lösung 2 mm).

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Diphenochinon mit tiefbrauner Farbe an der Gefäfswandung grünlich orangegelb tingierend. Beim Verdünnen schlägt die Farbe infolge von Chinhydronbildung in Blau um.

Weitere Reaktionen und Reduktion.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Chinon leicht mit tiefgelbroter Farbe auf unter baldiger Abscheidung eines hellrotgelben Körpers, der sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe leicht löst und jedenfalls ein nitriertes Produkt vorstellt.

Essigsäureanhydrid (bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure) mit dem bekanntlich nach J. Thiele[1]) p-Chinon unter Bildung von Oxyhydrochinontriacetat reagiert, löst farblos. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein farbloses, nach Verseifung des überschüssigen Anhydrids festes Reaktionsprodukt aus.

Eisenchlorid bewirkt, besonders in der Wärme, Zersetzung. Schüttelt man die Benzollösung des Chinons mit kalter wäfsriger Eisenchloridlösung, so findet Fällung eines hellgrünen Niederschlages statt, welcher charakteristisch als schillernde Haut an der Gefäfswandung haftet.

Die Benzollösung des Chinons färbt sich auf Zusatz von ätherischer Salzsäure tiefblau, um sich rasch unter Ausscheidung dunkelblauer Flocken, welche im auffallenden Lichte braun erscheinen (wohl ein Additionsprodukt), zu entfärben. Die blauen Flocken gehen beim Umschütteln mit Wasser in einen hellgrünen Körper über, welcher dem mit Eisenchlorid erhaltenen Einwirkungsprodukt gleicht.

Sodaalkalisches Permanganat, das Reagens auf ungesättigte Kohlenstoffbindung, wird beim Schütteln mit der benzolischen Lösung von Diphenochinon rasch entfärbt.

Es ist bemerkenswert, wie schwer die Diphenylbindung im Diphenochinon durch Oxydation zu sprengen ist. Bei Einwirkung der meisten üblichen Oxydationsmittel (z. B. Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure) gelingt es nicht, Benzochinon aus Diphenochinon entstehen zu sehen, nur beim Kochen mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure bildet sich p-Chinon in reichlicher Menge.

In seinen Oxydationswirkungen gleicht das Diphenochinon den Chinonen der Benzolreihe. Aus Jodwasserstoffsäure setzt es Jod in Freiheit; Guajakharzlösung bläut es sogar weit kräftiger als dies Benzochinon tut. — Anilin wird unter Dunkelbraunfärbung und Ausscheidung eines farblosen kristallinischen Körpers oxydiert.

Wäfsrige schweflige Säure ist in der Kälte fast wirkungslos und zwar wegen der Unlöslichkeit des Diphenochinons und des zu bildenden Diphenols. Alkalisches Sulfit hingegen reduziert fein gepulvertes Chinon besonders beim Erwärmen spielend unter Bildung einer klaren Lösung von Diphenolsalz.

Zum Diphenol führen auch Zinkstaub mit Essigsäure oder Alkali und besonders glatt Zinnoxydulsalz in saurer oder alkalischer Lösung.

---

1) Ber. 31, 1247.

0,5 g Diphenochinon wurden fein gepulvert in Wasser suspendiert und nach Zugabe von salzsaurer Zinnchlorürlösung mit Äther geschüttelt, wobei klare Lösung erfolgte; der durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Zinnchlorür befreite Äther hinterliefs beim Verdampfen 0,45 g weifses Diphenol, Schmelzpunkt: 173—174° (kurz vorher Erweichen). In alkalischem Zinnchlorür löst sich das Chinon schon in der Kälte leicht zu farblosem Diphenolsalz auf. Bei den alkalischen Reduktionen tritt vorübergehend das blaugefärbte Diphenochinhydronalkalisalz auf.

Der Versuch durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat[1]) in wäfsrig-alkoholischer Lösung auf suspendiertes Diphenochinon ein Dioxim darzustellen, scheiterte daran, dafs auch dieses Reagens nur reduzierend wirkte, wobei unreines Chinhydron entstand.

Ähnlich ging es mit Phenylhydrazin[1]) in benzolischer Lösung. Mit wenig Phenylhydrazin kristallisierte Chinhydron, mit einem Überschufs Diphenol direkt aus.

Diphenochinhydron.

Diphenochinon wird selbst aus verdünnter benzolischer Lösung durch Diphenol gefällt. Vermischt man unter Anwendung molekularer Mengen eine ätherische Lösung von Diphenol mit einer gesättigten warmen benzolischen Lösung von Diphenochinon, so scheidet sich das Chinhydron allmählich in dunkelgrünen Nadeln, die im auffallenden Lichte schwarzblau erscheinen, ab. Es löst sich in Benzol (auch in den übrigen Solventien) noch weit schwerer als das Chinon und zwar unter Zerfall in die Komponenten. Aus der infolgedessen gelbroten Lösung kommt nach Einengen das Chinhydron zwar wieder heraus, jedoch nicht mehr so schön kristallisiert wie frisch entstandenes. Bei ca. 180° beginnt das Chinhydron sich unter Entfärbung langsam zu zersetzen; bei ca. 210° ist es rein weifs.

0,1755 g Sbst.: 0,5002 g CO_2, 0,0770 g H_2O

$C_{24}H_{18}O_4$ Ber.: C 77,81 H 4,90

Gef.: 77,73 4,98

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Diphenochinhydron mit derselben kornblumenblauen Färbung wie Coerulignon Die gleiche Reaktion zeigt Diphenol in Schwefelsäure gelöst auf Zu-

1) Auwers und Th. v. Markovits fanden, dafs Hydroxylamin und Phenylhydrazin auch auf das Tetramethyldiphenochinon lediglich reduzierend wirken (Ber. 38, 234).

gabe einer Spur Oxydationsmittel[1]) oder von Diphenochinon; mit zu viel Oxydationsmittel entsteht die braungelbe Chinonlösung.

Von Zinnoxydulkali wird das Chinhydron farblos gelöst zu Diphenolsalz, wobei es die berechnete Menge Reduktionsmittel braucht; dieselbe wurde ermittelt durch Zurücktitrieren des Überschusses nach Ansäuern mit Kaliumbichromat unter Zugabe von Jodkalium und Stärke.

0,1316 g Sbst. erforderten entsprechend 0,00070 g H statt ber. 0,00071 g H.

Diphenochinhydronnatrium.

Das Diphenochinhydron bildet ein schön blauviolett gefärbtes Alkalisalz, das sich bei vorsichtiger Reduktion von Diphenochinon mit alkalischer Zinnoxydullösung ausscheidet und nicht erkennbar kristallisiert ist. Es entsteht auch beim Schütteln der Lösung des Dinatriumsalzes von Diphenol mit einer Benzollösung des Chinons, ferner beim Anreiben des reinen Chinhydrons mit sehr wenig Natronlauge (durch Kalilauge, Ammoniak und Barytwasser entstehen Salze von gleicher Farbe). Es ist in trockenem Zustande luftbeständig und wird leicht von Wasser, leichter von Alkohol mit brauner Farbe gelöst. Aus der Bildung dieses Salzes erklärt sich, dafs das Diphenolnatrium sich an der Luft bläut. In gröfserer Menge läfst sich das Natriumsalz des Diphenochinhydrons leicht durch direkte Oxydation des Diphenols in natronalkalischer Lösung mit der berechneten Menge roten Blutlaugensalzes gewinnen. Zur Analyse diente ein im Vakuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat.

0,2172 g Sbst.: 0,0721 g Na_2SO_4

$C_{24}H_{16}O_4Na_2$ Ber.: Na 11,13

Gef.: 10,77

Ein ähnliches, aber weniger beständiges Natriumsalz bildet übrigens, was noch nicht bekannt ist, auch Benzochinhydron beim Schütteln einer ätherischen Benzochinonlösung mit wäfsrigem Natriumphenolat in dunkelgrünen Nadeln und entspricht den von C. L. Jackson und G. Oenslager[2]) dargestellten Additionsprodukten von Benzochinon und (2 Mol.) Natriumphenolaten.

---

1) Hiemit ist die für Diphenol charakteristische Reaktion mit Stickstoffdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure aufgeklärt.

2) Ber. 28, 1614 (1895).

II. Kapitel.

Über Diphenochinondiimin und seine Polymerisation.[1]

Verhalten von Benzidin gegen Oxydationsmittel.

Gibt man zu einer neutralen Lösung von Benzidin in Essigsäure (durch Sättigen von verdünnter Essigsäure mit Benzidin erhalten) wenig Bleisuperoxyd oder Permanganat, so färbt sie sich tief indigoblau; mit mehr Oxydationsmittel entsteht eine rein gelbe Färbung. Wie im theoretischen Teil bereits erörtert wurde, ist das zweite Produkt als das normale Diphenochinondiimoniumsalz zu betrachten, das erste vermutlich als eine Verbindung desselben mit Benzidin. Beide Lösungen sind unbeständig; die blaue verfärbt sich allmählich, schneller auf Zugabe von Säuren, in eine wenig charakteristische violettrote; die gelbe wird nach einiger Zeit blau und unter Abscheidung dunkler Flocken schliefslich farblos.

Ich habe nun den Versuch gemacht, durch Anwendung der Oxydationsmethode mit Bleisuperoxyd in indifferenter Lösung auf Benzidin die diesen Imoniumsalzen zugrunde liegende Base darzustellen. Hierbei erhielt ich Lösungen, in denen ich die Gegenwart von Diphenochinondiimin zwar nachweisen konnte, die aber selbst in frisch bereitetem Zustande nur verhältnismäfsig untergeordnete Mengen von dieser Substanz neben grofsen Mengen ihrer Polymerisationsprodukte und noch gröfseren von unverändertem Benzidin enthielten. Beim Versuch das Diimin daraus zu isolieren, verschwand es immer vollends unter Polymerisation.

Um überhaupt mehr Benzidin in Reaktion zu bringen, war es nötig, energischer zu oxydieren, dann blieb aber von dem primären Oxydationsprodukt nichts mehr übrig.

Bei den ersten Versuchen schüttelte ich ätherische Benzidinlösungen kurze Zeit mit Bleisuperoxyd, wobei sie sich braungelb färbten. Versetzte man eine abfiltrierte Probe davon mit sehr verdünnter Essigsäure, so nahm diese beim Umschütteln indigoblaue Farbe an, die mit mehr Säure in Violett umschlug. Die blaue Farbreaktion konnte offenbar nur davon herrühren, dafs in der ätherischen Lösung Diphenochinondiimin vorhanden war, welches sich in der Essigsäure zu blauem Immoniumsalz löste. Beim Einengen schieden solche Ätherlösungen aber unverändertes Benzidin in schönen tafeligen Kristallen aus, die

---

1) Vergl. Ber. 38, 1238.

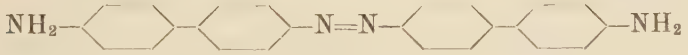
durch geringe Beimengungen von Oxydationsprodukten granatrot gefärbt waren. Die Kristalle gaben nach Wiederauflösen in Äther die blaue Reaktion nicht mehr. Sie zeigten ferner, was nebenbei bemerkt sei, wie reines Benzidin, das aus Äther in rasch verwitternden Prismen mit tetraëderartigen Formen herauskommt, die in der Literatur noch nicht erwähnte Eigentümlichkeit, mit einem halben Molekül Äther zu kristallisieren:

2,6684 g, 1,5470 g Sbst. verloren im Vakuum 0,4452 g, 0,2482 g Äther.

$(C_{12}H_{12}N_2)_2\ C_4H_{10}O$ Ber.: $C_4H_{10}O$ 16,74
Gef.: „ 16,68—16,05

Auch in andern Lösungsmitteln wurde die Oxydation des Benzidins mit Bleisuperoxyd versucht und es erwies sich unter ihnen Chloroform bei Siedetemperatur als besonders dafür geeignet, einen beträchtlicheren Teil der Base zu oxydieren. Da sich jedoch kein Weg fand, das Diimin auch aus diesen Lösungen, in welchen es, der Stärke der blauen Reaktion nach zu schliefsen, schon in bedeutenderer Menge vorhanden war, zu isolieren, so wurde wenigstens eines der Polymerisationsprodukte, das durch seine Kristallisationsfähigkeit besonders in die Augen fiel, einer gründlicheren Untersuchung unterzogen. Dasselbe hat die empirische Zusammensetzung des Diimins und erwies sich als p,p-Diamidoazodiphenyl, entstanden aus zwei Molekülen Diphenochinondiimin.

p,p'-Diaminoazodiphenyl.



Darstellung und Reinigung.

40 g Benzidin werden in 2 l Chloroform mit 300 g Bleisuperoxyd unter vielfachem Umschütteln zwei Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren der dunkelrotbraunen Lösung wird der Bleischlamm noch so lange mit siedendem Chloroform extrahiert, bis die Lösungen hellfarbig werden. Die vereinigten Laugen werden auf 500—600 ccm eingedampft und zur Beschleunigung der Kristallisation in eine Kältemischung gestellt, wo Abscheidung von 8—9 g Rohprodukt in Form von Kristallhäufchen, die trocken in der Farbe dem Bleisuperoxyd ähnlich sind, stattfindet. Die Mutterlauge enthält aufser unverändertem Benzidin (26—28 g) ein schwarzrotes, in Äther leicht mit dunkelroter Farbe lösliches Nebenprodukt (2—3 g), auf das ich im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch zu sprechen komme.

Das Hauptprodukt der Oxydation ist noch sehr unrein. Es läfst sich, allerdings recht schwierig, durch sehr häufiges Umkristallisieren aus Benzol und Aceton reinigen. Weit vorteilhafter ist folgendes Reinigungsverfahren, das auf der Unbeständigkeit der Hauptbeimengungen gegen schweflige Säure beruht. Man verreibt die Substanz gründlich mit wäfsriger schwefliger Säure, suspendiert sie in ca. $^1/_2$ l Wasser und leitet noch schweflige Säure bis zur Sättigung ein. Der Azokörper wird hiebei in unlösliches schwefligsaures Salz verwandelt, die Beimengungen gehen unter Reduktion mit schmutzigbrauner Farbe in Lösung. Man läfst verkorkt mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen und schüttelt gelegentlich um. Das Sulfit des Azokörpers wird nun unter möglichster Vermeidung der Luftoxydation, wodurch aus der braunen Lauge die Verunreinigungen wieder ausgefällt werden[1]), abgesaugt und mit verdünnter schwefliger Säure nachgewaschen. Von da wird es wieder in ca. $^3/_4$ l Wasser suspendiert und durch mehrstündiges Erwärmen mit Ammoniak auf dem Wasserbad die Base in Freiheit gesetzt, wobei nochmals Verunreinigungen in Lösung gehen. Nun wird abgesaugt und in der Wärme getrocknet. Es genügt jetzt einmaliges Umkristallisieren aus Benzol (wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist es nötig, die Substanz drei oder vier Mal mit je $2^1/_2$ l Benzol auszukochen), um das Oxydationsprodukt vollkommen rein zu erhalten. Eine in Benzol sehr schwer lösliche schwarzbraune Verunreinigung (1—2 g) bleibt zurück.[1])

Zusammensetzung und Eigenschaften.

p,p-Diaminoazodiphenyl bildet aus Benzol umkristallisiert wunderschöne lange, an beiden Seiten zugespitzte Nadeln von gelbroter Farbe. Die Substanz schliefst leider sehr hartnäckig Lösungsmittel ein. Je nachdem Benzol (Analyse I, II, III, IV, V) oder Chloroform (VI, VII, VIII) zum Umkristallisieren diente, entfernten sich die Analysenresultate nach verschiedener Richtung von den berechneten Werten, obwohl bei den angewandten Präparaten Gewichtskonstanz durch Trocknen im Exsikkator, auf dem Wasserbad oder im Toluolbad erreicht war.

Analysen aus Benzol kristallisierter Präparate:

I. 0,2012 g Sbst.: 0,5871 g CO_2, 0,1033 g H_2O
II. 0,2321 g Sbst.: 0,6786 g CO_2, 0,1186 g H_2O
III. 0,1740 g Sbst.: 0,5091 g CO_2, 0,0867 g H_2O
IV. 0,2116 g Sbst.: 27,6 ccm N (14°, 721 mm)
V. 0,2312 g Sbst.: 31,6 ccm N (15°, 725 mm)

1) Siehe letzten Abschnitt dieses Kapitels.

Berechnete Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_4$

Ber.: C 79,06 H 5,53 N 15,41

Gef.: C I. 79,58 II. 79,74 III. 79,80

H I. 5,74 II. 5,71 III. 5,57

N IV. 14,58 V. 14,91

Analysen aus Chloroform kristallisierter Präparate:

VI. 0,2744 g Sbst.: 0,7788 g CO_2, 0,1342 g H_2O

VII. 0,2098 g Sbst.: 0,5986 g CO_2, 0,1012 g H_2O

VIII. 0,1847 g Sbst.: 25,9 ccm N (15°, 707 mm)

$C_{24}H_{20}N_4$ Ber.: C 79,06 H 5,53 N 15,41

Gef.: C VI. 77,41 VII. 77,81 N VIII. 15,26

H VI. 5,47 VII. 5,39

Die beste Annäherung wurde erreicht, als ein aus Benzol kristallisiertes Präparat bei 150—160° zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, was etwa vier Tage beanspruchte.

IX. 0,2094 g Sbst.: 0,6097 g CO_2, 0,1036 g H_2O

$C_{24}H_{20}N_4$ Ber.: C 79,06 H 5,53

Gef.: 79,41 5,53

Diamidoazodiphenyl ist in Wasser unlöslich. In Äther löst es sich aufserordentlich schwer, doch zeigt die Lösung noch ebenso tiefe, reingelbe Färbung wie konzentrierte Benzochinonlösung und tingiert noch deutlich. Am reichlichsten, wenngleich ziemlich schwer, löst sich die Base mit tiefrotgelber Farbe in siedendem Aceton, schwer in kaltem; sie kristallisiert daraus in tiefrotgelben, spindelförmigen Kristallen. In Benzol und Chloroform (daraus feine, gelbrote Nadeln) ist sie in der Hitze schwer, in der Kälte sehr schwer löslich. Aus den letzteren drei Lösungsmitteln läfst sich die Substanz gut umkristallisieren; im übrigen eignet sich hiefür auch Anilin, in welchem der Körper heifs ziemlich leicht, kalt schwer löslich ist. Warmer Alkohol löst schwer, Gasolin gar nicht. Die Lösungen des Diamidoazodiphenyls tingieren stark, die benzolische fluoresziert ganz schwach grün. Ihr Absorptionsspektrum zeigt Auslöschung im Violett, beginnend bei λ 440 (3 mm Schicht der kalt gesättigten Lösung).

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit sehr intensiver, orangeroter Farbe, die erst bei nicht unbeträchtlicher Verdünnung verschwindet. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 285—286° (unkorr.). Alkalien sind ohne Einwirkung auf die Substanz. Salpetrige Säure wirkt unter Bildung tiefgelber, leicht löslicher Diazoniumsalze ein, sonst bilden Säuren mit ihr nur wasserunlösliche Salze.

Reduktion: Die Acetonlösung des Diamidoazodiphenyls wird durch Zinkstaub und wenige Tropfen Eisessig schon in der Kälte entfärbt unter glatter Bildung von Benzidin, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser rein ist.

Auch salzsaures Zinnchlorür reduziert zu Benzidin. 0,3 g der fein gepulverten Substanz wurden damit einige Zeit gekocht, wobei fast klare Lösung eintrat. Die erkaltete, stark alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach Abdampfen 0,25 g rötlich gefärbtes Benzidin hinterliefs. Dasselbe war nach dem Umkristallisieren aus Wasser rein weifs und ich fand seinen Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von V. Merz und H. Strafser[1]) bei 127—128°.

Diaminoazodiphenylchlorhydrat.

Aus seinen Lösungen wird das Diaminoazodiphenyl leicht durch Salzsäure als Chlorhydrat ausgefällt und zwar konnte ein Mono- und ein Dichlorhydrat erhalten werden. Beide Salze schmelzen erst oberhalb 300° und werden sehr schwer von kochendem Alkohol gelöst; in allen anderen Lösungsmitteln sind sie unlöslich.

Das Monochlorhydrat wurde aus einer durch Einengen konzentrierten alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure in blafsbräunlichen Flocken gefällt, die aus mikroskopischen, kurzen Prismen bestanden.

0,1165 g Sbst.: 0,0751 AgCl

$C_{24}H_{20}N_4 . HCl$ Ber.: Cl 8,84

Gef.: Cl 8,58

Das Dichlorhydrat wurde ebenfalls in bräunlichen Flocken, die nicht erkennbar kristallisiert waren, aus benzolischer Lösung der Base durch Einleiten von überschüssigem Salzsäuregas erhalten. Am einfachsten jedoch stellt man es dar, indem man die feingepulverte Base mit wenig konzentrierter Salzsäure übergiefst und damit einen Tag stehen läfst, worauf man auf Ton ausgiefst. Für die Analyse (II) wurde die Substanz ca. $^1/_4$ Stunde auf Ton abgepreſst; sie bildete ein schön ockerbraunes Pulver. Für die erste Analyse diente das aus benzolischer Lösung gefällte Präparat.

I. 0,1054 g Sbst.: 0,0719 g AgCl

II. 0,2510 g Sbst.: 0,1640 g AgCl

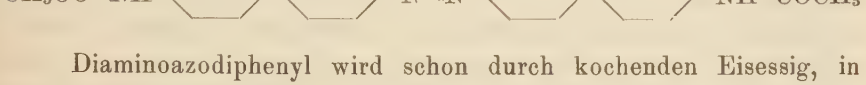
---

1) J. pr. Ch. (2) 60, 186 (1899).

$C_{24}H_{20}N_4 . 2HCl$ Ber.: Cl 16,22
Gef.: I. 16,86 II. 16,15

Bemerkenswert, besonders im Vergleich mit Amidoazobenzol und Paraazoanilin ist, dafs Diamidoazodiphenyl fast gar keine Affinität zur Faser hat. Beim Kochen mit suspendiertem Chlorhydrat färbt sich zwar Wolle bräunlich an, verliert jedoch die Farbe durch Seifenwäsche so gut wie vollständig. Auf Seide haftet die Färbung etwas besser.

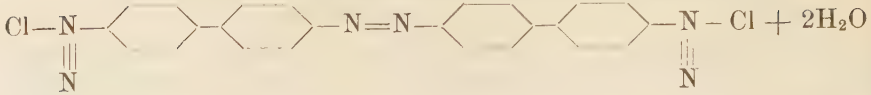
N,N'-Diacetyl-p,p'-diaminoazodiphenyl



Diaminoazodiphenyl wird schon durch kochenden Eisessig, in dem es schwer löslich ist, teilweise acetyliert. Eine vollständige Acetylierung erreicht man erst durch Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid. Die Base wurde in kochendem Eisessig gelöst (für 1 g ist ca. $^1/_2$ l nötig) und 4—5 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben, wobei momentan die reingelbe Diacetylverbindung ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch einige Zeit am Rückflufskühler gekocht. Das Reaktionsprodukt besteht aus äufserst kleinen, leichten, flimmernden Blättchen in milchiger Suspension. Da ihre Trennung durch Filtration Schwierigkeiten bot, wurden sie auf folgende Weise isoliert. Es wurde mit viel Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt, wodurch sich der Niederschlag zusammenballte und sich an der Grenze zwischen Äther und Wasser absetzte. Die klare wäfsrige Essigsäure konnte abgelassen werden. Die ätherische Emulsion des Niederschlags wurde noch so oft mit Wasser durchgeschüttelt, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte. Die Emulsion wurde durch Abdampfen vom Äther und von etwas noch anhaftendem Wasser durch Trocknen auf Ton befreit. Die Substanz ist in diesem Zustande analysenrein. Sie bildet ein zartes, rein gelbes Pulver, das erst über 300° schmilzt und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutorangeroter Farbe löst, an der Gefäfswand blaustichig rot tingierend. Der Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich oder äufserst schwer löslich. Von salpetriger Säure wird er nicht verändert.

0,2619 g Sbst.: 0,7189 g CO_2, 0,1286 g H_2O
0,2400 g Sbst.: 26,3 ccm N (13°, 720 mm)
$C_{28}H_{24}N_4O_2$ Ber.: C 74,95 H 5,39 N 12,52
Gef.: 74,68 5,50 12,22

Azodiphenyl-p,p-bisdiazoniumdichlorhydrat.



Die Bildung dieses schönen Diazoniumsalzes läfst sich leicht im Reagierglas beobachten, wenn man die wäfsrige Suspension von etwas Diaminoazodiphenyl oder seines Chlorhydrats mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und einem Tropfen Nitritlösung versetzt. Man erhält dadurch eine tief braungelbe klare Lösung, in welcher alsbald das Diazoniumsalz in Bündeln feiner gelber Nädelchen anschiefst.

Zur Darstellung in gröfserer Menge verfährt man am besten in folgender Weise: 4 g Diaminoazodiphenylchlorhydrat werden in möglichst gut gepulvertem Zustande in verdünnter Salzsäure (40 ccm 10proz. Säure und 400 ccm Wasser) suspendiert und unter guter Kühlung und Umschütteln 40 ccm 10proz. Natriumnitritlösung rasch zugegeben. Der grofse Überschufs an Nitrit ist zur Beschleunigung der Diazotierung nötig, welche bei Anwendung der berechneten Menge sehr träge und unvollständig vor sich geht, indem die Partikelchen von Diaminoazodiphenylchlorhydrat schwer angegriffen werden, indessen gestattet die ziemlich geringe Haltbarkeit der Diazoniumlösung durchaus keine lange dauernde Operation. Mit der angegebenen Menge von Nitrit erhält man bald eine klare braungelbe Flüssigkeit, die man ca. $^1/_2$ Stunde noch in Eis stehen läfst; dabei beginnt gewöhnlich schon die Kristallisation des Diazoniumsalzes. Auf Zusatz von ca. 40 ccm konzentrierter Salzsäure tritt sie jedenfalls ein bzw. sie wird vervollständigt. Nach etwa noch halbstündigem Stehen ist die Abscheidung beendigt. Das Salz wird so in undeutlich ausgebildeten, prismatischen Kristallen von violettem Oberflächenglanze erhalten; es wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen (Ausbeute 4 g). Man kann es zwar aus warmem Wasser umkristallisieren, es erleidet jedoch dabei leicht Zersetzung. Besser löst man es zur Reinigung in möglichst wenig Wasser nnd bringt es durch Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure zum Auskristallisieren. Das (auf Ton) getrocknete Präparat ist ein orangerotes Pulver, welches im Reagensröhrchen erhitzt, unter Ausstofsung gelber Dämpfe verpufft, an der Luft jedoch ziemlich beständig ist. Beim langsamen Erhitzen im Schmelzpunktsapparat zersetzt es sich gelinde bei ca. 95° unter Schwarzfärbung. Die Analyse machte es wahrscheinlich, dafs die Substanz noch 2 Moleküle Wasser enthält, nachdem sie im Vakuum zur Konstanz getrocknet war, was etwa 20 Stunden beanspruchte.

0,2022 g Sbst.: 30,2 ccm N (14,5°, 714 mm)
0,1958 g Sbst.: 26,3 ccm N (12,0°, 712 mm)
0,3088 g Sbst.: 0,1818 g AgCl

$C_{24}H_{16}N_6Cl_2$, $2H_2O$ Ber.: N 17,00 Cl 14,31
Gef.: 16,45—17,12 14,55

Das Diazoniumchlorhydrat ist in verdünnter Salzsäure sehr schwer, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzen sich die Lösungen und scheiden rotgelbe Flocken aus. Aus der wäfsrigen Lösung werden auch durch verdünnte Schwefel- und Salpetersäure die entsprechenden Salze kristallinisch gefällt, von denen sich besonders das Nitrat (feine, hellgelbe Nadeln) durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet. Alkalien verursachen die Fällung bräunlicher Flocken. Beim längeren Stehen zersetzt sich die wäfsrige Lösung allmählich.

Färberische Eigenschaften.

Die Bisdiazoniumverbindung des Azodiphenyls ist ein substantiver Baumwoll- und ein besonders schöner Seidenfarbstoff. Die Färbungen sind absolut echt gegen Seifenwäsche, Alkalien, Säuren und gegen Kochen mit Wasser. Merzerisierte Baumwolle färbt sich mit 1 % des Chlorhydrats ockergelb, Seide feurig hell orange. Die Färbungen werden natürlich in kalter Flotte ausgeführt. Besonders auf die Seide zieht der Farbstoff mit grofser Begierde, so dafs die Flotte in kaum einer Viertelstunde schon entfärbt war.

Von den Kuppelungsprodukten des Bisdiazo-azodiphenyls ist besonders dasjenige mit Naphtionsäure wegen seines Vergleichs mit dem Kongofarbstoff interessant. Ich erhielt das „Congo“ des Azodiphenyls in dunkelroten Flocken des Natriumsalzes durch Kuppelung des Diazoniumchlorides in sodaalkalischer Lösung mit einem Überschufs von Naphtionsäure. Getrocknet ist es ein schwarzrotes Pulver von grüner Oberflächenfarbe. In reinem Wasser löst es sich wie das Natriumsalz des gewöhnlichen Kongo ziemlich leicht. Die Lösung ist jedoch viel dunkler rot und in dickerer Schicht nicht mehr durchsichtig. Durch Säurezusatz wird die dunkelblauviolette Farbsäure in Flocken ausgefällt, während die vielleicht etwas heller gefärbte Kongosäure leichter löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst wie bei Kongo mit indigoblauer Farbe. Eine vergleichende Ausfärbung der beiden Farbstoffe mittels ihrer Natronsalze brachte das überraschende Resultat, dafs das „Congo“ des Azodiphenyls anscheinend weniger substantives Färbevermögen besitzt wie das Kongo des Diphenyls. Es zieht träger auf als letzteres; in der Kälte, wo gewöhnliches Kongo

schon lebhaft anfärbt, fast gar nicht. Die Färbung ist blaustichiger rot als die mit Kongo erzeugte; sie ist zwar ebenso beständig gegen kalte Seifenwäsche und gegen Kochen mit Wasser wie jene, jedoch viel dünner und matter. Zu diesem Versuche wurde merzerisierte Baumwolle angewandt. Auf nicht merzerisierte zieht der Farbstoff noch viel schlechter auf.

Azodiphenyl-p-p-bisdiazoniumchlorplatinat.

Aus der Lösung des Bisdiazo-azodiphenylchlorhydrates wird durch Platinchlorid dessen Platinsalz in gelben Flocken gefällt, welche in Wasser und verdünnten Säuren so gut wie unlöslich sind und die erwartete Zusammensetzung haben. Wie das Diazoniumchlorhydrat selbst zersetzt sich auch das Platinat beim langsamen Erhitzen unter Schwarzfärbung in der Gegend von 95°, bei schnellem verpufft es unter Ausstofsung gelber Dämpfe.

0,0550 g Sbst.: 0,2288 g Pt

$C_{24}H_{16}N_6Cl_2 . PtCl_4 + H_2O$ Ber.: 23,93 Pt

Gef.: 24,04 Pt

Durch Goldchlorid wird aus der Lösung des Diazoniumsalzes ein Goldsalz in bräunlichen Flocken gefällt, die in ihrem Aussehen dem Eisenoxydhydrat gleichen.

Reduktion des Bisdiazoazodiphenyls.

Zum Beweise seiner Konstitution wollte ich das Bisdiazoazodiphenyl durch Verkochen des Chlorhydrates mit Alkohol zu dem bereits von Zimmermann[1]) und später auch von E. Bandrowski und M. Prokopeczko[2]) beschriebenen Azodiphenyl reduzieren. Aus dem Reaktionsprodukte, in welchem ein Gemisch von Azodiphenyl, seinem p-Mono- und seinem p-p-Diäthoxyderivat zu erwarten war, konnte jedoch leider durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol und aus Alkohol das Azodiphenyl nicht in reinem Zustande isoliert werden. Die Fraktionen waren nur schlecht kristallisiert; eine derselben, welche zur Stickstoffbestimmung benutzt wurde, zeigte die Zusammensetzung des Azodiphenyls, die anderen Analysen deuteten auf ein mit Äthoxyverbindung verunreinigtes Produkt hin.

0,1370 g Sbst.: 0,4194 g CO_2, 0,0692 g H_2O

0,0840 g Sbst.: 0,2588 g CO_2, 0,0434 g H_2O

0,0871 g Sbst.: 7,00 ccm N (20°, 716 mm)

1) Ber. 13, 1962.

2) C. 1904, 1491.

Azodiphenyl: $C_{24}H_{18}N_2$	Ber.:	C 86,17	H 5,43	N 8,40	
Dioxäthylazodiphenyl: $C_{28}H_{26}N_2O_2$					
	Ber.:	C 79,57	H 6,20	N 6,65	
	Gef.:	83,94	5,65		
		84,02	5,78		
					8,66

Die Schmelzpunkte der verschiedenen Fraktionen waren unscharf und lagen zwischen 225 und 235 ° (Azodiphenyl schmilzt bei 249—250 °). Konzentrierte Schwefelsäure löste intensiv dunkelrot mit starker blauer Oberflächenfarbe. In kochendem Alkohol waren einige Fraktionen sehr schwer, einige schwer löslich. Benzol löste zum Teil leicht, zum Teil ziemlich schwer. Die Löslichkeitsverhältnisse sind also den von Bandrowski und M. Prokopeczko für Azodiphenyl angegebenen sehr nahestehend.

Wenngleich die Identifizierung des Azodiphenyls nicht exakt durchgeführt werden konnte, so darf doch, alles in allem betrachtet, mit ziemlicher Sicherheit das Reduktionsprodukt als ein mit seiner Äthoxyverbindung verunreinigtes Azodiphenyl angesehen und mithin die Konstitution des Diamidazodiphenyls als durch Abbau bewiesen betrachtet werden.

Weitere Oxydationsprodukte des Benzidins.

An dieser Stelle möchte ich noch auf einige Substanzen hinweisen, die ich zwar nicht in analysierbarem Zustande erhalten konnte, die mir aber, weil sie vielleicht als Polymerisationsprodukte des Diphenochinondiimins aufzufassen sind, doch erwähnenswert erscheinen.

Dies sind vor allem zwei reaktionsfähige Körper, welche viel Ähnlichkeit miteinander haben und in denen vielleicht Derivate eines Azins der Diphenylgruppe vorliegen [1]).

Das auf Seite 55 erwähnte, in Äther mit roter Farbe leicht, aber nicht vollständig lösliche Nebenprodukt, welches sich aufser Benzidin in der Chloroform-Mutterlauge von der Darstellung des Diaminoazodiphenyls befindet, wurde vom Benzidin durch Ausziehen des Abdampfungsrückstandes mit heifsem Wasser getrennt. Das hinterbleibende schwarze Pulver (2—3 g) löst sich zum grofsen Teil (besonders bei Gegenwart von Äther) in verdünnter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. Dieses Verhalten wurde zur Reinigung benützt; die aus der roten Sulfatlösung durch Alkalischmachen und Ausäthern

1) S. 33.

wieder isolierte Base bildete nun eine wenigstens einigermafsen einheitliche schwarze Substanz, konnte jedoch nicht kristallisiert erhalten werden. Auch in verdünnter Salz- und Essigsäure löst sie sich mit roter Farbe; mit salpetriger Säure entsteht eine braungelbe Diazoniumsalzlösung. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine bräunlichgrüne Reaktion. Von schwefliger Säure wird der Körper leicht unter Reduktion mit grünlichbraungelber Farbe gelöst.

Ob die rote Lösung des Sulfats wirklich nur ein Sulfat des ursprünglichen Körpers oder die eines Veränderungsproduktes desselben ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Auffallend war, dafs der von verdünnter Schwefelsäure nicht gelöste Teil des rohen Körpers, nachdem er einige Tage mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet liegen geblieben war, wieder bedeutende Mengen des roten löslichen Sulfates lieferte.

Der andere, diesem ähnliche Körper befindet sich als Hauptanteil unter den Verunreinigungen des rohen Diaminoazodiphenyls, welche bei dessen Reinigung mit schwefliger Säure in Lösung gehen. Der Körper wurde durch Neutralisation der Lauge und Durchleiten von Luft in schmutzig roten Flocken abgeschieden, welche trocken ein schwarzes Pulver bildeten. Die Substanz ist in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich (vermutlich liegt sie in dieser Form als Alkalisalz vor). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braungrüner Farbe, in verdünnter ist sie unlöslich, verdünnte Salzsäure löst braunrot. Salpetrige Säure wirkt diazotierend. Schweflige Säure löst (bei Abwesenheit von Schwefelsäure) unter Reduktion mit braungelber Farbe; in diese Lösung getauchte Baumwolle färbt sich an der Luft substantiv bordeauxrot; der Körper besitzt also die Eigentümlichkeit, eine saure Küpe zu bilden. Mit verdünnter Schwefelsäure schlägt die Färbung in Gelb um.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch der Oxydation von Benzidin mit Ferricyankalium erwähnt, welcher den Zweck hatte, Diaminoazodiphenyl in besserer Ausbeute als es auf die Bleisuperoxydmethode gelingt, zu erhalten. Eine konzentrierte Lösung von Benzidin in Chloroform wurde mit einer wäfsrigen Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Ferricyankalium und Alkali einige Stunden geschüttelt. Die Base wurde dadurch zwar quantitativ in ein dem Bleisuperoxyd an Farbe ähnliches Oxydationsprodukt übergeführt, Diaminoazo-diphenyl war indessen nur in untergeordneter Menge darin enthalten (gleichwohl in besserer Ausbeute vom Benzidin als bei der Darstellung mit Bleisuperoxyd). Es wurde mittels kochendem Benzol

aus dem Reaktionsprodukt herausgelöst, kristallisierte jedoch nur schlecht und konnte auch von seinen Verunreinigungen nicht befreit werden. Das vom Benzol nicht gelöste Hauptprodukt der Reaktion erwies sich als in fast allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Salpetrige Säure wirkte nur teilweise unter Diazotierung lösend ein; schweflige Säure war ohne Wirkung. Die einzige schöne Reaktion des Körpers war seine prachtvoll blaue Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Wie im theoretischen Teil näher erörtert wurde, ist es wahrscheinlich, dafs ein Gemisch hochmolekularer Azokörper vorliegt. Dasselbe gilt wohl auch für die in Benzol unlöslichen Rückstände des mit schwefliger Säure gereinigten Diaminoazodiphenyls, welche sich, wenn genügend mit Benzol ausgekocht, in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter bis blauer Farbe lösen, und auch sonst sich wie das oben beschriebene Oxydationsprodukt verhalten.

III. Kapitel[1]).

Über N,-N'-alkylierte Diphenochinonimoniumsalze.

Die alkylierten Benzidine gehen bei gelinder Oxydation in saurer Lösung in gefärbte Verbindungen über, welche in zwei Reihen von Salzen, nämlich in einer schwach gefärbten gelben und in einer stark gefärbten grünen Form auftreten. In der gelben Reihe liegen normale Diphenochinonimoniumsalze vor, die grüne entspricht den von C. Wurster entdeckten Oxydationsprodukten der alkylierten Paraphenylendiamine. Als wahrscheinlichster Ausdruck ihrer Konstitution wurde die (im theoretischen Teil begründete) Formel eines Aminochinol-Chinonimoniumsalzes angenommen.

Ausgangsmaterial: Bildung und Darstellung von N,N'-Tetramethylbenzidin.

Die in Frage kommenden Darstellungsmethoden laufen alle darauf hinaus, zwei Moleküle Dimethylanilin durch Wegoxydierung der p-Wasserstoffatome zu dem substituierten Diphenylkern zusammenzuschweifsen.

W. Michler[2]) hat in Gemeinschaft mit Salathé und Pattinson diese allgemeine Bildung alkylierter Benzidine beim Er-

1) Vergl. Ber. 37, 3761.

2) Ber. 12, 1171; 14, 2161; 17, 115.

hitzen tertiärer aromatischer Basen mit konzentrierter Schwefelsäure oder Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entdeckt. Während Lauth[1]) durch Anwendung von Bleisuperoxyd und Essigsäure die Methode nur unerheblich modifizierte, wurde sie erheblich verbessert durch E. Rosenthal[2]), welcher reaktionsfähige organische Stoffe wie Terpentinöl als Sauerstoffüberträger anwandte.

Ich folgte dieser Methode unter Berücksichtigung der von F. Ullmann und P. Dieterle[3]) ausgearbeiteten Vorschrift.

Auch nach diesen Untersuchungen fand ich immerhin die Beobachtung noch überraschend, dafs Dimethylanilin in verdünnter schwefelsaurer Lösung schon in der Kälte durch Permanganat in das chinoïde Oxydationsprodukt des Tetramethylbenzidins übergeführt wird. Die Lösung färbt sich tief orangegelb[4]); reduziert man sie mit schwefliger Säure oder besser mit Zinnchlorür, so wird sie farblos und enthält dann reichlich Tetramethylbenzidin.

In den genannten Abhandlungen liegen schon genaue Beschreibungen der Base vor. Sie ergänzend sei noch erwähnt, dafs sich Tetramethylbenzidin am besten aus Amylalkohol, worin es in der Hitze leicht, kalt sehr schwer löslich ist, umkristallisieren läfst; es scheidet sich daraus in langen, farblosen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt ich bei 193,5° beobachtete (nach Michler 195°, nach Ullmann 197°). Besonders bei Verarbeitung gröfserer Mengen empfiehlt sich dieses Lösungsmittel, da Äthylalkohol selbst in der Hitze nur ziemlich schwer löst. In warmem Essigester ist die Base leicht, in kaltem schwer löslich. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sie sich sehr leicht, in letzterem merkwürdigerweise mit schön gelber Farbe. Aus dieser Lösung abgeschiedene Kristalle werden erst beim vollständigen Trocknen wieder weifs. Wahrscheinlich bildet sich ein sehr lockeres Additionsprodukt.

Darstellung des (symmetrischen) N,N'-Dimethylbenzidins.

Der Versuch, Dimethylbenzidin nach Art der Darstellung des Tetramethylderivates durch Erhitzen von Monomethylanilin mit

---

1) Bull. soc. chim. (3) 5, 59 (1891).

2) D. R. P. 127179, cfr. Friedl. VI. 94. Vergl. auch D. R. P. 127180, Friedl. VI. 95 (Anwendung von Hg).

3) Ber. 37, 29; vgl. F. Ullmann, Traveaux practiques 151.

4) Gelbfärbung zeigt nach Tafel (Ann. 301, 308) Dimethylanilin auch mit Eisenchlorid.

Schwefelsäure bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern zu gewinnen, gelang nicht, indem die Schwefelsäure hier zu energisch unter Verkohlung einwirkt. Ich ging deshalb vom Benzidin aus und bediente mich, um in diesem zwei Wasserstoffatome zu schützen und dann zu dem reinen symmetrischen Diamin zu gelangen, der eleganten Hinsberg'schen[1]) Methode. O. Hinsberg[2]) hat bereits das Dibenzolsulfonbenzidin beschrieben und daraus mit Jodmethyl und Alkali das Dimethyldibenzolsulfonbenzidin erhalten. Die Methylierung führte ich nach F. Ullmann[3]) mit Hilfe von Dimethylsulfat aus. Die Darstellung des Dimethylbenzidins über sein Dibenzolsulfoderivat diente jedoch lediglich als Vorversuch und es sei davon nur erwähnt, dafs ich den Schmelzpunkt des Dibenzolsulfonbenzidins bei 234,5°, den des Dimethylderivates bei 189—190° fand, während Hinsberg angibt 232° bzw. 179—180°. (Die grofse Differenz bei dem letzteren Körper klärte jedoch Hinsberg in einer erst kürzlich auf meine Publikation [Ber. 37, 3772] hin erschienenen Notiz [Ber. 38, 554] dahin auf, dafs er vorher ein unvollständig methyliertes Produkt in Händen hatte.) Ferner machte ich noch die Beobachtung, dafs Dibenzolsulfonbenzidin sowie sein Dimethylderivat in konzentrierter Schwefelsäure gelöst mit einer Spur von Oxydationsmitteln wie Salpetersäure, Eisenchlorid, Bichromat, Brom eine intensiv karminrote Färbung geben, die beim Verdünnen verschwindet. Bei der Darstellung des Dimethylbenzidins in gröfserem Mafsstab zog ich die billigeren Derivate der p-Toluolsulfosäure vor.

N,N'-Di-p-toluolsulfonbenzidin.

In die Suspension von 92 g Benzidin in einem Liter Wasser wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad 286 g (3 Mol.) Toluolsulfochlorid während ca. $1^1/_2$ Stunden eingetragen und dann unter fortgesetztem Erwärmen und Schütteln in etwa derselben Zeit 1 l 12proz. Natronlauge (6 Mol. NaOH) in kleinen Portionen. Den entstandenen dünnen Brei von Natriumsalz säuert man mit Salzsäure stark an und filtriert das gefällte Amid in der Hitze ab. Das Natriumsalz ist oft zu Kugeln zusammengeballt und ist dann nötigenfalls zu

1) Ber. 23, 2962.
2) A. 272, 231.
3) A. 327, 110.

einem Brei anzureiben und nun erst mit mäfsig starker Salzsäure in der Hitze zu behandeln.[1]) Das erhaltene Rohprodukt wird zur Reinigung in heifser verdünnter Natronlauge gelöst (ca. 9 l), die Lösung filtriert und durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure das Sulfonamid wieder abgeschieden. Der Niederschlag ist sehr voluminös und wasserhaltig; beim Erhitzen der Flüssigkeit bis nahe zum Sieden ballt er sich jedoch zusammen und läfst sich dann leicht abfiltrieren. Das Erhitzen hat zugleich noch den Erfolg, das Ditoluolsulfonbenzidin vom beigemengten Monoderivat zu reinigen. Da letzteres noch schwach basische Eigenschaften hat, löst es sich in der heifsen verdünnten Salzsäure (seine Beschreibung folgt). Das Dituolsulfamid wurde so in einer Ausbeute von 155—166 g (ca. 66 % der Theorie) erhalten.

In seinen Löslichkeitseigenschaften gleicht es dem entsprechenden, von Hinsberg beschriebenen Benzolsulfamid. Aus Aceton, in welchem es sich spielend löst, wird es durch Wasser in grofsen Kristallblättern gefällt. Schmelzpunkt 243°.

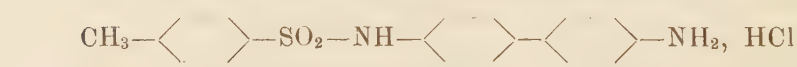
0,2822 g Sbst.: 14,8 ccm N (22,5; 722,5 mm)

$C_{26}H_{24}O_4N_2S_2$ Ber.: N 5,70

Gef.: 5,63

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst gibt es mit Oxydationsmitteln eine tiefbraunrote Färbung.

Monotoluolsulfonbenzidinchlorhydrat.



Dieser Körper scheidet sich aus der erkaltenden salzsauren Lösung bei der Reinigung des Ditoluolsulfonbenzidins aus. In Wasser ist das Salz selbst beim Kochen nur wenig, in verdünnter Salzsäure bei Siedehitze schwer, kalt sehr schwer löslich (Prismen). Alkohol löst schon in der Kälte leicht. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit etwas Salpetersäure prachtvolle, lange Nadeln von Nitrat, mit verdünnter Schwefelsäure zu Büscheln gruppierte Nadeln von Sulfat. Das Chlorhydrat schmilzt unter Dunkelfärbung unscharf bei 245°.

---

1) Anm. Aus der abfiltrierten salzsauren Flüssigkeit schied sich beim Erkalten ein Nebenprodukt in schönen Kristallen aus, das aus verdünnter Salz- oder Essigsäure umkristallisiert (sechsseitige Blättchen) als chlorfrei befunden wurde und sich als das ditoluolsulfosaure Salz des Benzidins erwies: 3 g der Verbindung gaben beim Zersetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther an diesen 1 g (berechnet 1,09 g) reines Benzidin ab.

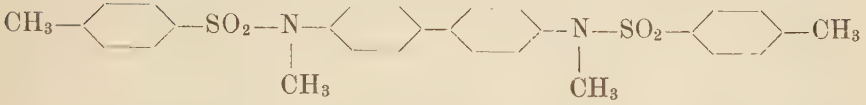
Aus der verdünnten alkoholischen Lösung wird durch Alkali die Base in Flocken gefällt.

0,2150 g Sbst.: 0,0816 g AgCl

$C_{19}H_{18}N_2O_2S.HCl$ Ber.: Cl 9,46

Gef.: 9,38

N,N'-Di-p-toluolsulfon-N,N'-dimethylbenzidin.



164 g Ditoluolsulfonbenzidin wurden in 2 l Aceton aufgenommen und 1 l Wasser, dann 270 g 10proz. Natronlauge (2 M.-Gew. NaOH) hinzugefügt und das ausgeschiedene Natronsalz mit $2^1/_2$ l Wasser wieder eben in Lösung gebracht.[1]) Dann wurden 168 g Dimethylsulfat (das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge) verdünnt mit Aceton und 530 g Natronlauge abwechselnd in vielen Portionen unter Schütteln während 5 Stunden eingetragen. Die Ausscheidung des weifsen Reaktionsproduktes war nach eintägigem Stehen vervollständigt. Das nunmehr mit Wasser gut ausgewaschene und in der Wärme getrocknete Präparat wurde direkt weiter verarbeitet. Die Ausbeute war theoretisch; für die Analyse kristallisierte ich es aus Eisessig um, worin es in der Hitze ziemlich schwer, kalt sehr schwer löslich ist. Sternförmige Aggregate zugespitzter Blättchen. Schmelzpunkt (unscharf) 235°; in den gewöhnlichen Solventien ist die Verbindung unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure gibt sie die gleiche Reaktion wie das nicht methylierte Produkt.

0,3851 g Sbst.: 19,5 ccm N (22,5°, 722 mm)

$C_{28}H_{28}O_4N_2S_2$ Ber.: N 5,39

Gef.: 5,42

N,N'-Dimethylbenzidin

Zur Verseifung des Dimethylditoluolsulfonbenzidins löste ich dasselbe in konzentrierter Schwefelsäure, fügte 0,7 Teile Wasser hinzu und erwärmte einige Stunden auf dem Wasserbade. Die anfangs tiefdunkelrote Flüssigkeit hört bald auf zu tingieren und färbt sich

1) Verdünntes Aceton wurde deshalb als Lösungsmittel gewählt, weil es das Natronsalz bedeutend leichter löst als reines Wasser.

undurchsichtig braun. Es wird nun mit sehr viel Wasser verdünnt, wobei eine grofse Menge eines Nebenproduktes in Form von dunkelbraunen schmierigen Massen gefällt wird, welche beim Erkalten erstarren. Die Lösung wird oberflächlich davon getrennt und durch annähernde Neutralisation (das hellgraugefärbte Dimethylbenzidin beginnt erst zuletzt sich auszuscheiden) vollends von dem andern Körper getrennt. Die filtrierte gelbliche Lösung wird nun im Scheidetrichter alkalisch gemacht und das Dimethylbenzidin ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleibt die Base als graue kristallinische Masse in einer Ausbeute von ca. 47 g aus 140 g Dimethylditoluolsulfonbenzidin. In dem Nebenprodukte, welches leider Hauptprodukt der Verseifungsreaktion ist, liegt, wie sich bei oberflächlicher Untersuchung zeigte, ein Gemisch der Sulfate zweier Basen vor, von denen die eine in Äther leicht, die andere schwerer, aber in Chloroform leicht löslich ist. Sie kristallisierten gut; vermutlich handelt es sich um Umlagerungsprodukte, die durch Eintritt einer oder mehrerer Toluolsulfogruppen in den Diphenylkern entstanden sind.

Das rohe Dimethylbenzidin wird am besten durch Umkristallisieren aus heifsem Ligroïn (Sdp. 105—140 °) gereinigt. Man verfährt zu diesem Zwecke vorteilhaft in folgender Weise: Die Base wird beispielsweise mit 1 l Ligroïn erwärmt. Sie schmilzt dabei und setzt sich als braunes Öl zu Boden. Beim Erkalten der darüberstehenden Lösung scheiden sich zuerst gefärbte ölige Anteile aus. Sobald sich hellere Kristallwarzen abzuscheiden beginnen, schüttelt man kräftig um, wodurch sich noch herumschwimmende Öltröpfchen an die Gefäfswandung anhängen, worauf man rasch in das Kristallisationsgefäfs abfiltriert. Hier bilden sich nun schneeweifse Kristallisationen, die aus federförmigen Aggregaten bestehen. Da die Base leichter löslich ist als ihre Verunreinigungen, so kann man die Mutterlauge wieder direkt zum Auflösen einer neuen Portion verwenden. Ein unreiner, schmieriger Rest bleibt schliefslich in dem ersten Gefäfs zurück. Der so gereinigte Körper wurde für die Analyse nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

0,2657 g Sbst.: 0,7713 g CO_2, 0,1825 g H_2O
0,2398 g Sbst.: 29,7 ccm N (21°, 720 mm)

$C_{14}H_{16}N_2$	Ber.:	C 79,17	H 7,60	N 13,23
	Gef.:	79,17	7,68	13,34

Der Schmelzpunkt des Dimethylbenzidins ist nicht scharf; nach wiederholtem Umkristallisieren lag er bei 80—82 °. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform schon in der Kälte sehr leicht, in kaltem

Ligroïn sehr schwer, in siedendem ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten einer gesättigten Lösung in stark verdünntem Alkohol bildet sich eine Trübung, die sich, oft erst nach einigen Tagen, in schöne lange Nadeln verwandelt.

Das Sulfat des Dimethylbenzidins ist leicht in Wasser löslich; die Lösung gibt mit Kaliumbichromat einen dunkelbraunen Niederschlag, in stärker schwefelsaurer Lösung entstehen rotbraune Kristalle. Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln zeigt das dimethylierte Benzidin sehr ähnliche Reaktionen wie das tetramethylierte.

Dimethylbenzidinchlorhydrat.

Aus der Lösung von Dimethylbenzidin in wenig starker Salzsäure fällt auf Zusatz von Alkohol und Äther das Dichlorhydrat in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° aus. Das Salz verliert im Vakuum über Schwefelsäure Chlorwasserstoff. In Wasser ist es leicht löslich. Mit Platinchlorid gibt es einen schwer löslichen, kristallinischen Niederschlag von hellgelber Farbe. Versetzt man die salzsaure Lösung mit Zinnchlorür, so entstehen prächtige lange Nadeln des Zinndoppelsalzes.

Analyse des Chlorhydrates:

0,2302 g Sbst.: 0,2328 g AgCl

$C_{14}H_{18}N_2Cl_2$ Ber.: Cl 24,87 Gef.: Cl 25,00

Diphenochinon-N,N′-tetramethylimoniumsalze.

Grüne Reihe.

Basisches Diphenochinon-N,N′-tetramethylimoniumchlorid.

Dieses grüne Oxydationsprodukt ist bereits von Ch. Lauth[1]) dargestellt und beschrieben worden. Meine Resultate weichen jedoch in mehreren Punkten von den dortigen Angaben ab. Das leicht zersetzliche Salz läfst sich ausschliefslich in wasserhaltiger Form erhalten. Der Kohlenstoffgehalt differiert um ca. 7 % von der Formel, welche Lauth vermutlich nur auf Grund von Chlorbestimmungen angenommen hat.

1) Bull. soc. chim. (3) 5, 58 (1891).

Ich führte die Oxydation nach dem Verfahren von Lauth mit Hilfe von Eisenchlorid aus und hielt dabei folgende Bedingungen ein: Die Lösung von 10 g Tetramethylbenzidin in 8 g konzentrierter Salzsäure und 200 g Wasser wurde allmählich in 570 g 5proz. Eisenchloridlösung eingetragen. Dabei begann alsbald, während die Flüssigkeit tiefe Orangefarbe annahm, die Ausscheidung einheitlicher dunkelgrüner Kristallnadeln, die nach halbstündigem Stehen so gut wie vollständig war. Aus der Mutterlauge liefs sich durch Zufügen von konzentrierter Eisenchloridlösung, von Kochsalz oder besser von wenig Natriumacetat noch eine erhebliche Portion des Chlorids abscheiden. Die Gesamtausbeute belief sich auf 110 % von der angewandten Base (nach Lauth 70 %).

Zur Kontrolle der Zusammensetzung isolierte ich anfangs das Oxydationsprodukt genau nach Lauths Vorschrift und brachte das schnell mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Salz oftmals zur Analyse, nachdem es 10 Minuten, eine halbe Stunde, eine oder mehrere Stunden lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet worden war. In allen Fällen beobachtete ich eine von Lauths Formel: $C_{16}H_{21}ON_2Cl$ stark abweichende Zusammensetzung; die Differenz erscheint nur mit der Annahme erklärlich, dafs die Analysen, auf welche Lauth Bezug nimmt, ohne sie anzuführen, lediglich Chlorbestimmungen waren. Die Verbindung war frei von Eisen. Sie hatte annähernd die Zusammensetzung: $C_{16}H_{21}ON_2Cl + H_2O$.

0,2438 g Sbst.: 0,5136 g CO_2 0,1508 g H_2O
0,2440 g Sbst.: 0,5245 g CO_2 0,1724 g H_2O
0,3488 g Sbst.: 0,7306 g CO_2 0,2463 g H_2O
0,2800 g Sbst.: 0,5846 g CO_2 0,2028 g H_2O
0,2226 g Sbst.: 17,2 ccm N (18,8°, 714 mm)
0,2612 g Sbst.: 20,4 ccm N (20,0°, 714 mm)
0,2619 g Sbst.: 19,6 ccm N (12,2°, 715 mm)
0,2476 g Sbst.: 0,1225 g AgCl
0,3638 g Sbst.: 0,1820 g AgCl

		C	H	N	Cl
$C_{16}H_{21}ON_2Cl$ (Lauth)	Ber.:	65,60	7,23	9,59	12,11
$C_{16}H_{21}ON_2Cl + H_2O$		58,41	7,66	8,54	10,78
	Gef.:	57,46	6,92	8,37	12,23
		58,76	7,90	8,38	12,37
		57,13	7,90	8,34	
		56,94	8,10		

Die gefundenen Werte sind stark schwankend infolge der Zersetzlichkeit der Substanz. Erheblich weicht der Chlorgehalt von der

neu aufgestellten Formel ab. Dies hat jedoch wahrscheinlich darin seinen Grund, dafs die nicht chinoïd gebundene Dimethylamidogruppe etwas Salzsäure gebunden hält.

Das Auswaschen mit Alkohol ist für die Substanz sehr nachteilig. So isolierte Präparate riechen, was Lauth entgangen zu sein scheint, fast vom ersten Augenblick an deutlich nach Formaldehyd und halten sich auch nicht die kürzeste Zeit unzersetzt. Es ist zweckmäfsiger, das Oxydationsprodukt nur mit Wasser zu waschen, dann gut auf Ton abzupressen und zwei Stunden im Vakuum über Schwefelsäure aufzubewahren. Auf diese Weise kam ich zu folgenden Analysenresultaten:

0,3006 g Sbst.: 0,6557 g CO_2, 0,2083 g H_2O
0,2343 g Sbst.: 18,3 ccm N (10°, 712 mm)
0,2562 g Sbst.: 0,1259 g AgCl

	C	H	N	Cl
Ber.:	58,41	7,66	8,54	10,78
Gef.:	59,49	7,75	8,76	12,15

Es ist geradezu unmöglich, die Substanz exakt für die Analyse zu trocknen. Bei längerem Verweilen im Exsikkator verliert sie beständig und zwar mehrere Tage lang an Gewicht; aber die Wasserentziehung ist von Zersetzung begleitet, wobei die Farbe des Salzes heller wird und Formaldehydgeruch auftritt. Der Beginn der Veränderung ist leicht daran kenntlich, dafs sich das Produkt in Wasser nur noch unter Ausscheidung weifser Flocken löst.

Das frisch bereitete Oxydationsprodukt, in trockenem Zustande ein schwarzviolettes Pulver, ist mit intensiv grüner Farbe in Wasser mäfsig löslich (5 g erfordern ca. 1 l), leichter in Alkohol. Auch in Essigsäure löst es sich grün, mit verdünnten Mineralsäuren hingegen schlägt die Farbe sofort in tiefes Orangegelb um unter Übergang in das später zu besprechende normale Imoniumsalz. Aus dessen Lösung wird der grüne Körper durch vorsichtiges Abstumpfen der Säure mit Alkalien oder Natriumacetat wieder regeneriert. Alle Lösungen werden allmählich mifsfarben und hören zu tingieren auf, die wäfsrige beginnt schon nach mehreren Minuten weifse Flocken abzuscheiden. Die Substanz zeigt ferner oxydierende Eigenschaften; bei Gegenwart von starker Salzsäure setzt sie aus Jodkalium Jod in Freiheit, in wäfsriger Lösung entsteht mit Jodkalium unter teilweiser Reduktion ein schwarzes Perjodid (s. unten). Aus Anilinsulfat wird nach kurzer Zeit ein emeraldinähnlicher Niederschlag gefällt.

Reduktion: Die grüne wäfsrige oder angesäuerte gelbe Lösung des Körpers wird durch Zinnchlorür momentan entfärbt. Durch

Alkalischmachen und Ausschütteln mit Chloroform erhielt ich reines Tetramethylbenzidin, das direkt bei 193° schmolz.

Auch durch schweflige Säure werden die Lösungen des Körpers sofort reduziert, wobei neben reinem Tetramethylbenzidin dessen Sulfosäure (etwa 30 %) entsteht. Die Beschreibung desselben siehe im Folgenden.

Zersetzung durch Alkalien: Ätzende, kohlensaure und essigsaure Alkalien sowie Silberoxyd zersetzen die Lösung des grünen Körpers augenblicklich unter Abscheidung mehr oder weniger braun gefärbten Flocken von Tetramethylbenzidin. Für dieses stimmte die Analyse des (rohen) Zersetzungsproduktes, welches durch Fällung der grünen wäfsrigen Lösung mit Natronlauge erhalten worden war.

0,1539 g Sbst.: 16,4 ccm N (17°, 718 mm)
$C_{16}H_{20}N_2$ Ber.: N 11,69 Gef.: N 11,67

Aus der alkalischen Mutterlauge erhielt ich, allerdings nur in untergeordneter Menge eine nicht genügend untersuchte Verbindung vom Schmelzpunkt 168° (aus Alkohol umkristallisiert farblose Nadeln), welche saure und basische Eigenschaften besitzt. Diesem Verhalten entspräche die Annahme eines Amidophenols von der Formel

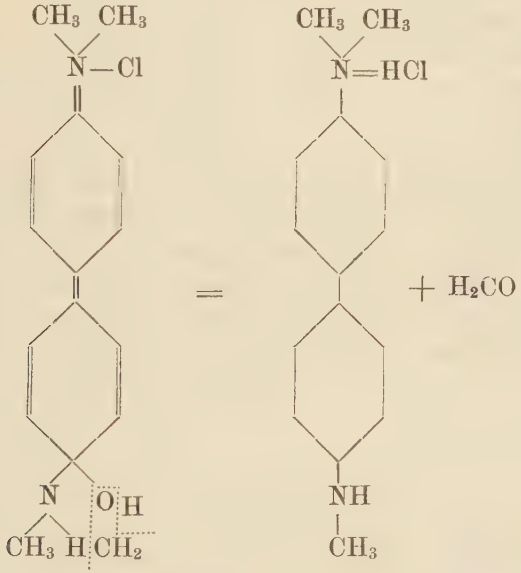
wofür auch die Analyse annähernd spricht.

0,1080 g Sbst.: 0,3092 g CO_2, 0,0720 g H_2O
$C_{14}H_{15}NO$ Ber.: C 78,82 H 7,09
Gef: 78,08 7,46

Es ist bei dieser Zersetzung auf den ersten Blick unverständlich, was mit dem Sauerstoff geschieht, der durch den Übergang des Diphenochinonderivates in Benzidinderivate verfügbar wird. Nach Lauth bildet sich Wasserstoffsuperoxyd; ich halte diese Angabe für irrtümlich, da es mir gelungen ist, Wasserstoffsuperoxyd auch nur spurenweise aufzufinden. Auch unterchlorige Säure, deren Entstehung denkbar wäre, konnte ich nicht nachweisen. Der Sauerstoff mufs infolgedessen zur Entstehung der braungefärbten Beimengungen gedient haben, welche gröfstenteils mit dem Tetramethylbenzidin, dieses verunreinigend, ausgefallen waren. Es zeigt dieser Versuch besonders schön das allgemeine Bestreben chinoïder Diphenylverbindungen in das nicht chinoïde System überzugehen, wobei der verfügbare Sauer-

stoff dazu verwendet wird, einen oft nur kleinen Teil der Substanz weiter zu oxydieren.

Selbstzersetzung des grünen Chlorids: Die Beobachtung, dafs bei der Selbstzersetzung des Körpers Formaldehyd in grofsen Mengen entweicht, führte mich auf den Gedanken, es könnte vielleicht diese Reaktion glatt unter Bildung von Trimethylbenzidin vor sich gehen:



Dies ist jedoch nicht der Fall; schon die Gewichtsverluste der Substanz bei ihrer Zersetzung deuten darauf hin, dafs die Abgabe von Formaldehyd in ganz wechselnden Mengen, je nach den Bedingungen stattfindet. So verlor der Körper inklusive seines Kristallwassergehaltes an Gewichtsprozenten:

im Vakuum über Schwefelsäure: 13,86 (nach 4 Tagen konstant),
beim Stehen an der Luft: 24,75 (nach einigen Wochen konst.),
auf dem Wasserbad erwärmt: 7,45 (nach wenigen Minuten konst.).

Aus diesen Ziffern ergab sich die verschiedenartige Möglichkeit der Zersetzung und ich beschränkte mich darauf, die Bildung von Trimethylbenzidin überhaupt nachzuweisen.

Das im Vakuum über Schwefelsäure zersetzte Präparat war fleischfarben. Es wurde daraus eine dem Tetramethylbenzidin in seinen Reaktionen gleichende Base erhalten. Aber selbst fraktionierte Kristallisation aus Alkohol und Essigester führten zu keinem gut

kristallisierenden Körper. Die Analysen lagen zwischen Tetra- und Trimethylbenzidin.

0,1310 g Sbst.: 0,3818 g CO_2, 0,0973 g H_2O
0,2326 g Sbst.: 0,6773 g CO_2, 0,1765 g H_2O
0,1252 g Sbst.: 13,1 ccm N (12,5°, 706,9 mm)
0,2158 g Sbst.: 22,9 ccm N (10,5°, 710,2 mm)
0,2423 g Sbst.: 25,2 ccm N (8,0°, 714 mm)

(Tetra-)	$C_{16}H_{20}N_2$	Ber.: C 79,93	H 8,39	N	11,69
(Tri-)	$C_{15}H_{18}N_2$	79,58	8,02		12,41
		Gef.: 79,49	8,31		11,52
		79,41	8,49		11,08
					11,84

Auch ein auf dem Wasserbad zersetztes Präparat wurde untersucht. Dafs bei dieser Zersetzung Salzsäure entweicht, wie Lauth berichtet, konnte nicht konstatiert werden, dagegen sehr starke Formaldehydentwicklung. Das aus dem (grünlichbraunen) Zersetzungsprodukt erhaltene Basengemisch wurde zur besseren Abscheidung des vorhandenen Trimethylbenzidins mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge nach der bekannten Hinsberg'schen Methode zur Trennung von Aminen behandelt. Aus dem Reaktionsprodukt liefs sich in der Tat durch fraktionierte Kristallisation ein stark schwefelhaltiger Teil gewinnen. In analysenfähigen Zustand konnte er nicht gebracht werden; er lieferte jedoch den Nachweis, dafs das Benzolsulfochlorid reagiert hatte und folglich Trimethylbenzidin vorhanden war. Auch die karminrote Färbung mit Oxydationsmitteln in konzentriert schwefelsaurer Lösung, welche für N-Benzolsulfonderivate [1]) des Benzidins charakteristisch ist, deutete darauf hin.

Bei der Zersetzung des grünen Chlorides durch kochendes Wasser (auch hiebei tritt Formaldehyd auf) entsteht unreines Tetramethylbenzidin, welches dunkelbraun gefärbt, aber doch gut kristallisierbar ist (Schmelzpunkt 186°), neben geringen Mengen eines rotbraunen, alkoholunlöslichen Pulvers, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe und starker, rotbrauner Fluoreszenz löst.

Fafst man die Resultate kurz zusammen, so ergibt sich, dafs das chinoïde Oxydationsprodukt des Tetramethylbenzidins bei seinen Zersetzungen mehr oder weniger vollständig wieder in Tetramethylbenzidin übergeht; der Sauerstoff wird in ersterem Falle zur Bildung

1) S. 67.

stark gefärbter Körper, im letzteren zur Bildung von Trimethylbenzidin verwendet.

Basisches Diphenochinon-N-N'-tetramethylimoniumperjodid.

Man erhält diesen Körper aus dem rotbraunen Perjodid des jodwasserstoffsauren Chinondiimoniums, das der gelben Salzreihe angehört (siehe im folgenden), durch Vordünnen von dessen Suspension, wie man sie bei der Gewinnung erhält, mit Wasser. Sobald eine gewisse Verdünnung erreicht ist, ändert plötzlich der Niederschlag Aussehen und Zusammensetzung, indem er sich in schwarze, grünschillernde Flocken verwandelt. Das nun geänderte Perjodid gehört der grünen Reihe an; der Analyse zufolge ist ein Jodatom durch Hydroxyl ersetzt worden. Damit steht im Einklang, dafs die wäfsrige Lösung des grünen Chlorids mit Jodkalium dasselbe schwarze Perjodid liefert.

0,2946 g Sbst.: 0,3243 g AgJ

$C_{16}H_{21}N_2OJ_3$ Ber.: J 58,31

Gef.: 59,48

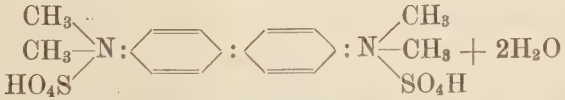
Der zu hohe Jodgehalt hat wohl zur Ursache, dafs die basische Dimethylamidogruppe etwas Halogenwasserstoff gebunden hält[1]).

Das schwarze Perjodid entsteht auch aus der schwach angesäuerten Lösung von Tetramethylbenzidinchlorhydrat mit Jod.

In Lösungsmitteln ist es unlöslich oder nur unter Zersetzung löslich; mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff läfst sich ihm Jod entziehen. Über Schwefelsäure kann die Substanz ohne Zersetzung aufbewahrt werden.

Gelbe Reihe.

Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumbisulfat.



Während das gelbe Diimoniumchlorid infolge seiner Zerfliefslichkeit und Unbeständigkeit nicht zur Analyse gebracht werden

1) Vergl. den Chlorgehalt des grünen Clorids S. 73.

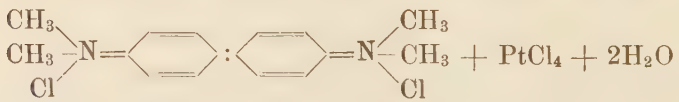
konnte, gelang es, ein prachtvoll kristallisierendes, saures Sulfat zu isolieren. Leitet man in die Lösung von 1 g Tetramethylbenzidin in 10 ccm 30 proz. Schwefelsäure und 50 ccm 96 proz. Alkohol mäfsig überschüssiges Chlor (oder auch salpetrige Säure) unter Kühlung langsam ein, so kristallisiert das in Alkohol unlösliche schwefelsaure Salz in roten Prismen aus, die im auffallenden Licht blau und violett schillern. Da dieses Sulfat in Wasser überaus löslich ist, mufste es mit Alkohol und Äther kurz gewaschen werden. Zur Analyse dienten auf Ton möglichst schnell abgepreſste und ganz kurz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Präparate. Die Elementaranalysen stimmten befriedigend für die Formel: $(C_{16}H_{20}N_2)SO_4 . H_2SO_4 + 2H_2O$; nur die Schwefelbestimmung gab einen zu niedrigen Wert, vielleicht infolge Eintritts von Wasser an Stelle eines Teiles der Schwefelsäure.

0,1920 g Sbst.: 0,2888 g CO_2, 0,0993 g H_2O
0,6913 g Sbst.: 1,0470 g CO_2, 0,3492 g H_2O
0,1398 g Sbst.: 7,4 ccm N (13,5°, 725 mm)
0,3336 g Sbst.: 17,2 ccm N (12°, 727 mm)
0,3676 g Sbst.: 0,3190 g $BaSO_4$

$C_{16}H_{22}N_2O_8S_2 . 2H_2O$	Ber.:	C	41,82	H	5,57	N	5,97	S 13,64
	Gef.:		41,02		5,79		5,95	11,92
			41,31		5,65		5,85	

Das Sulfat ist noch weit unbeständiger als das grüne Chlorid; schon während des Abpressens auf Ton riecht es nach Formaldehyd, an der Luft zerfliefst es zu schwarzbraunen Tropfen. In Wasser löst es sich mit intensiv orangegelber Farbe.

Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumchlorplatinat.

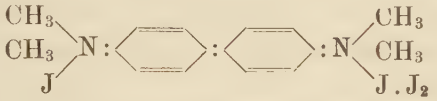


Das grüne Chlorid löst sich in verdünnter Salzsäure unter Bildung des gelben Chinondiimoniumchlorides auf, welches durch Platinchlorid sofort als Platindoppelsalz in Form kristallinischer Flocken gefällt wird, die aus feinen, dunkelvioletten Nadeln bestehen. Der Körper ist in Wasser und Alkohol sehr schwer, in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Er ist leidlich beständig und wurde für die Analyse einen halben Tag lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

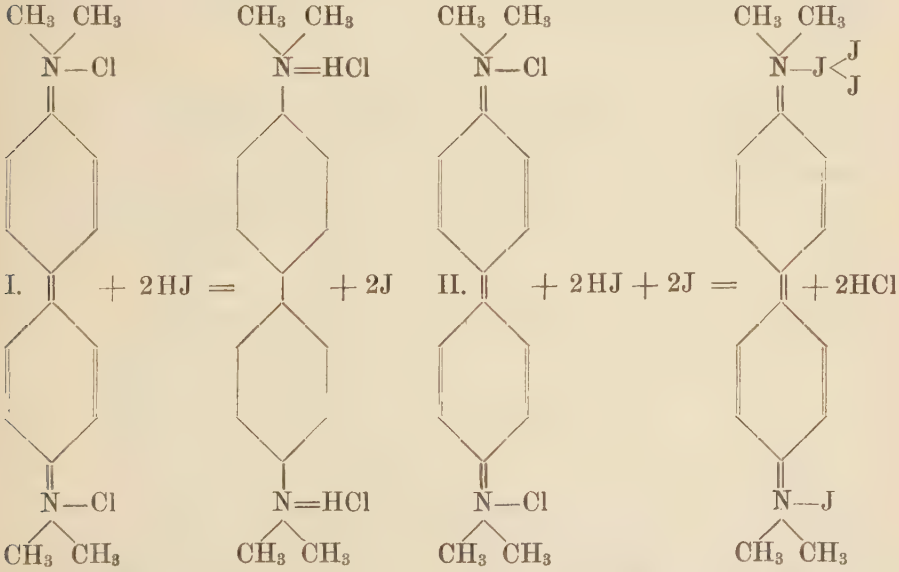
0,3490 g Sbst.: 0,3484 g CO_2, 0,1209 g H_2O
0,2101 g Sbst.: 7,4 ccm N (12°, 713 mm)
0,3205 g Sbst.: 0,0906 g Pt
0,4332 g Sbst.: 0,5404 g AgCl
$C_{16}H_{20}N_2Cl_6Pt + 2H_2O$

Ber.:	C 28,08	H 3,54	N 4,11	Cl 31,11	Pt 28,49
Gef.:	27,03	3,87	3,92	30,84	28,27

Diphenochinon-N,N'-tetramethyldiimoniumperjodid.



Das chinoïde Derivat des Tetramethylbenzidins wirkt auf Jodwasserstoff oxydierend; bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure (gelbe Lösung) tritt lediglich freies Jod auf, in mäfsig saurer Lösung wird ein Perjodid des jodwasserstoffsauren Chinondiimoniums (der gelben Salzreihe angehörend) von der Formel $C_{16}H_{20}N_2J_4$ gefällt, während Tetramethylbenzidinsalz in der Mutterlauge bleibt. Der Vorgang läfst sich in folgender Weise formulieren:



Beide Reaktionen gehen Hand in Hand. Je stärker die anwesende Salzsäure ist, desto mehr verläuft die Reaktion nur nach Gleichung I.

Man erhält das Perjodid durch Versetzen der Lösung des grünen Chlorids in 10proz. Salzsäure mit Jodkalium in Form eines rotbraunen, flockigamorphen Niederschlags. Die Analyse ergab einen etwas zu hohen Jodgehalt, in stärker saurer Flüssigkeit ist die Fällung leicht durch Jod erheblich verunreinigt.

0,3501 g Sbst.: 0,4474 g AgJ

$C_{16}H_{20}N_2J_4$ Ber.: J 67,87 Gef.: J 69,05

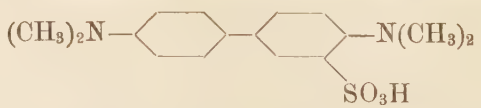
Das merkwürdige Verhalten dieses rotbraunen Perjodids gegen Wasser ist bereits beim Perjodid der grünen Reihe besprochen worden. Das braune Perjodid bildet sich auch direkt durch Addition von Jod an salzsaures Tetramethylbenzidin in angesäuerter Lösung. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ebenso wie das schwarze Perjodid und ist auch ebenso beständig wie dieses.

Ferrocyanat, Pikrat und Chromat.

Erwähnt sei noch, dafs Tetramethylbenzidin in verdünnter Schwefelsäure gelöst mit rotem Blutlaugensalz einen kristallinischen rötlich gelben Niederschlag gibt, welcher wohl das Ferrocyanat der gelben Reihe vorstellt. Pikrinsäure bewirkt sowohl in der grünen als auch in der gelben Imoniumsalzlösung Ausscheidung schön kristallisierter Pikrate.

In schwach schwefelsaurer Lösung gibt Tetramethylbenzidin mit Kaliumbichromat dunkelrotbraune Fällungen eines ziemlich schwer löslichen Chromats; wenn viel überschüssige Schwefelsäure und ein grofser Überschufs von Bichromat angewendet wird, so erhält man schöne rotbraune Prismen von käfergrüner Oberflächenfarbe. Wahrscheinlich gehört das erste Salz der grünen, das zweite der gelben Reihe an.

N,N'-Tetramethylbenzidin-monosulfosäure.



Bildung aus Chinonimoniumsalz durch Addition von schwefliger Säure.

Das grüne Imoniumchlorid des Tetramethylbenzidins wird durch Schwefeldioxyd vorwiegend reduziert, daneben addiert sich dieses aber auch unter Bildung von Sulfosäure. Ich erhielt sie beim Eintropfen der salzsauren Lösung des Diphenochinontetramethyldiimoniumchlorides

in Natriumsulfit, ferner beim Anreiben des grünen Chlorids mit gesättigter, wäfsriger schwefliger Säure, in der besten Ausbeute aber, indem ich Schwefligsäuregas über frisch dargestelltes, nur auf Ton abgepreſstes grünes Chlorid unter Verreiben leitete. Dabei verwandelt es sich in einen Brei, den man mit wenig gesättigtem, wäfsrigem Schwefeldioxyd vollends in Lösung bringt. Die Farbe verschwindet unter diesen Bedingungen nur langsam. Ich liefs die braungelb gewordene Flüssigkeit über Nacht stehen; dann wurde sie verdünnt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Das ausgeschiedene Tetramethylbenzidin schliefst leicht Natriumsalz der Sulfosäure ein; die Flüssigkeit mufs deshalb aufgekocht und heifs von der Base abfiltriert werden. Nach schwachem Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure fiel beim Erkalten die Sulfosäure aus als schwach gelbliches, fein kristallinisches Pulver (3,5 g aus 10 g Chlorid).

Zur Reinigung kristallisiert man die Tetramethylbenzidinsulfosäure aus heifser verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle um. Man erhält sie so in farblosen, länglichen hexagonalen Blättchen. Aus Alkohol, worin sie in der Hitze sehr schwer löslich, kalt fast unlöslich ist, kristallisiert sie in zwei verschiedenen Formen. Zuerst scheiden sich kleine Rhomboëder, bei weiterem Erkalten der Lösung Bündel von feinen Nadeln aus. Auch in heifsem Wasser ist die Sulfosäure sehr schwer löslich, in kaltem so gut wie unlöslich. In Benzol, Chloroform, Äther ist sie nicht löslich. Schmelzpunkt 261,5°. (Die Substanz schmilzt plötzlich unter Braunfärbung und Gasentwicklung.) Für die Schwefelbestimmung wurde die Sulfosäure durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd und Soda aufgeschlossen, da nach Carius ausgeführte Analysen schwankende, zu niedrige Werte ergaben.

0,1093 g Sbst.: 8,6 ccm N (9°, 720 mm)
0,3022 g Sbst.: 0,2124 g $BaSO_4$

$C_{16}H_{20}O_3N_2S$	Ber.: N 8,76	S 10,01
	Gef.: 8,98	9,65

Auch das Natriumsalz der Sulfosäure kristallisiert in zwei Formen. Gewöhnlich bildet es hexagonale Blättchen; kühlt man aber seine heifs gesättigte Lösung in mäfsig konzentrierter Natronlauge schnell ab, so scheidet es sich (nur wenn keine Spur der beständigen Modifikation zugegen ist), in langen, biegsamen Haaren aus, die sich gewöhnlich nach einiger Zeit in die Blättchenform umwandeln.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind fettige, scheinbar auch hexagonale Blättchen; sie sind in kaltem Wasser schwerer löslich als das Natriumsalz.

Sulfurierung von Tetramethylbenzidin.

Zur Identifizierung der aus dem Imoniumsalz erhaltenen Sulfosäure wurde, um zu dem gleichen Körper auch auf anderem Wege zu gelangen, die Sulfurierung des Tetramethylbenzidins vorgenommen. Ich habe sie unter verschiedenen Bedingungen probiert. Von diesen sei nur erwähnt, dafs das Backverfahren (Erhitzen des sauren Sulfates), welches zur Darstellung von Sulfosäuren des Benzidins angewandt wird, keinen Erfolg hatte. Hingegen führte Erhitzen der Base mit rauchender Schwefelsäure zum Ziele. Als beste Bedingungen erwiesen sich folgende:

20 g Tetramethylbenzidin werden mit 60 g 12 proz. Oleum acht Stunden lang auf 160—170° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge mäfsig alkalisch gemacht[1]). Die von ausfallenden Verunreinigungen filtrierte Lösung scheidet auf Zusatz von Essigsäure die freie Sulfosäure ab, welche durch Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure unter Anwendung von Tierkohle gereinigt wird. Sie gab sich durch Schmelzpunkt (261°), Kristallform, Löslichkeit und ferner durch die charakteristischen Eigenschaften ihrer Salze als die nämliche Monosulfosäure zu erkennen, wie die aus Chinonimoniumsalz durch Addition von Schwefeldioxyd erhaltene.

Diphenochinon-N,N'-dimethylimoniumsalze.

Dimethylbenzidin gibt bei gelinder Oxydation in saurer Lösung die gleichen Farbenerscheinungen wie die tetramethylierte Base. Die zwei Reihen gefärbter Imoniumsalze treten auch hier auf. Die Farbe der grünen Lösungen, welche man durch Permanganat, Bleisuperoxyd oder Eisenchlorid in essigsaurer oder schwach mineralsaurer Lösung erhält, ist etwas blaustichiger grün als beim Tetramethylbenzidin; die Lösung der in stärker mineralsaurer Flüssigkeit entstehenden normalen Imoniumsalze ist rein gelb.

---

1) Beim Verdünnen mit Wasser und besonders bei darauffolgender annähernder Neutralisation scheidet sich ein gelb gefärbtes, in Chloroform leicht mit hellgrüner Fluoreszenz lösliches Nebenprodukt aus.

Grüne Reihe.

Basisches Diphenochinon-N,N'-dimethylimoniumchlorid

Aus der schwach salzsauren Lösung des Dimethylbenzidins wird durch überschüssiges Eisenchlorid die chinoïde Verbindung gefällt, die im Verhalten gegen Säuren und Alkalien, auch hinsichtlich der Kristallform, Löslichkeit und Unbeständigkeit dem Derivat des Tetramethylbenzidins völlig analog ist. Man erhält das Salz so in Form grüner Nadeln (Präparat für Analyse II); aus neutraler und essigsaurer Lösung aber als dunkelrotbraune, pulverige Fällung (Präparat für Analyse I und III), die sich übrigens in Wasser ebenfalls mit grüner Farbe löst. Das Oxydationsprodukt enthält im Gegensatz zur tetramethylierten Verbindung kein Kristallwasser, wenn man annimmt, dafs dem Molekül eine Hydroxylgruppe angehört; den Chlorgehalt fand ich bei der nadeligen Modifikation zu hoch (vgl. das Derivat des Tetramethylbenzidins). Die Analysensubstanzen wurden auf Ton gut abgepreſst und zwei Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0,1398 g Sbst.: 13,7 ccm N (22°, 717 mm)
II. 0,2164 g Sbst.: 0,1252 g AgCl
III. 0,2744 g Sbst.: 0,1510 g AgCl

$C_{14}H_{17}ON_2Cl$ Ber.: N 10,61 Cl 13,39
Gef.: I. N 10,45 II. Cl 14,30 III. Cl 13,54

Gelbe Reihe.

Diphenochinon-N,N'-dimethyldiimoniumdibromid

Dimethylbenzidin gibt in indifferenten Lösungen mit Brom einen Niederschlag indigoblauer Flocken. Zur Darstellung wurde das Brom in berechneter Menge angewandt und mit Chloroform verdünnt zur ätherischen Lösung der Base gegeben. Die Lösungsmittel waren

scharf getrocknet. Das chinoïde Additionsprodukt erwies sich als äufserst unbeständig. Es ist nicht nur sehr hygroskopisch, sondern spaltet auch Formaldehyd ab und verliert leicht Bromwasserstoff.[1])

Die Brombestimmung gab infolgedessen nur einen annähernden Wert. Das Analysenpräparat wurde kurz auf Ton abgepreſst und ca. $^3/_4$ Stunden im Vakuum getrocknet.

0,2809 g Sbst.: 0,2598 g AgBr

$C_{14}H_{14}N_2 . 2HBr$ Ber.: Br 42,98
Gef.: 39,37

Ein drei Stunden im Vakuum aufbewahrtes Präparat (sein Gewicht war noch keineswegs konstant) war blaugrün gefärbt und enthielt nur mehr 27,63 % Brom.

Der frisch bereitete Körper gab die erwarteten Reaktionen. In verdünnten Mineralsäuren löste er sich mit tingierender reingelber Farbe, in Essigsäure mit grüner, in Wasser mit blaugrüner Farbe, in den beiden letzteren Mitteln unter Übergang in die grüne Reihe.[2])

Der Versuch, aus der ätherischen Suspension der blauen Flocken, wie man sie bei der Darstellung erhält, durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas[3]) das dimethylierte Diphenochinondiimin selbst zu gewinnen, gelang nur insofern, als ich diese Base in Lösung nachweisen konnte. Die vom schwarz gefärbten Bromammonium abfiltrierte Lösung färbte beim Schütteln mit sehr verdünnten Säuren diese blaustichig grün (ebenso Essigsäure). Auf Zusatz von mehr Säure tritt Umschlag in Gelb ein. Nach Einengen der ätherischen Lösung schieden sich beim Abkühlen derselben nur schlecht kristallisierte schwarzbraune Krusten ab, welche die Iminreaktionen fast gar nicht mehr gaben und wohl aus Polymerisationsprodukten des Diimins bestanden.

Nicht viel bessere Resultate hatten verschiedene Versuche, das dimethylierte Diimin durch Oxydation von Dimethylbenzidin in ätherischer Lösung mit Bleisuperoxyd zu gewinnen.

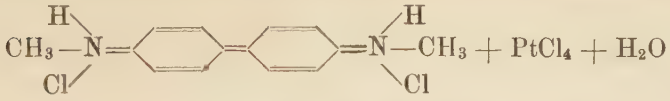
---

1) Schon das Dimethylbenzidindichlorhydrat gibt im Vakuum Salzsäure ab. Vgl. S. 71.

2) Die Umlagerung findet infolge hydrolytischer Spaltung statt analog der des rotbraunen in das schwarze Perjodid durch Wasser (siehe tetramethylierte Reihe). Das tetramethylierte Immoniumbisulfat löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe, weil es in sich genug Säure hat, die hydrolytische Spaltung zu verhindern.

3) Nach der Methode von R. Willstätter und E. Mayer, Ber. 37, 1501.

Diphenochinon-N,N'-dimethyldiimonium-chlorplatinat



Aus der Lösung des grünen dimethylierten Chlorids in ca. 20proz. Salzsäure kristallisiert auf Zusatz von Platinchlorid ein Salz in schönen, goldbraunen Prismen; beim Waschen mit Wasser färbt es sich schwarz (vermutlich unter Aufnahme von Kristallwasser) und wird im Exsikkator wieder braun. Die Analyse eines im Vakuum zur Konstanz getrockneten Präparates stimmte für die Formel:

$C_{14}H_{16}N_2Cl_6Pt + H_2O$ Ber.: Pt 30,54
Gef.: 30,74

0,1814 g Sbst.: 0,0554 g Pt

Curriculum vitae.

Der Verfasser dieser Arbeit wurde am 17. Dezember 1879 zu München als Sohn des Rentners Eduard Kalb und dessen Frau Rosa Kalb geboren. Er absolvierte im Juli 1898 das Kgl. Ludwigsgymnasium zu München, worauf er sich dem Studium der Chemie zuwandte. Zunächst bezog er ebendaselbst die Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität, wobei er während der ersten zwei Semester (1898/99) als Einjährig-Freiwilliger im Kgl. bayer. 1. Feldartillerieregiment „Prinzregent Luitpold" seiner Militärpflicht genügte. Im Jahre 1900 setzte er seine Studien an der Kgl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin fort, liefs sich jedoch im Oktober 1901 wieder an der Münchner Universität immatrikulieren und unterzog sich am 13. Juni 1902 mit Erfolg dem Verbandsexamen. Nachdem er im Mai 1903 auch die Ergänzungsprüfung hierzu bestanden hatte, begann er im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München unter Leitung des Herrn Professors Dr. Richard Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit über „Diphenochinon und Derivate des Diphenochinondiimins", deren Resultate er in der vorliegenden Abhandlung niederlegte.